TRACERDIFFUSION VON ZINN 113 IN ALPHA – SILBER – ZINN – LEGIERUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

Klaus-Friedrich Nortrup
aus Quakenbrück

Göttingen 1976

TRACERDIFFUSION VON ZINN 113 IN ALPHA – SILBER – ZINN – LEGIERUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Georg-August-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

Klaus-Friedrich Nortrup
aus Quakenbrück

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7
Referent: Prof. Dr. Th. Hehenkamp
Korreferent: Prof. Dr. P. Haasen
Tag der mündlichen Prüfung: 5. 11. 1976

SABINE

gewidmet

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Theoretische Grundlagen der Diffusion	7
2.1	Basisgleichungen	7
2.2	Korrelierte Bewegung	8
2.3	Die verschiedenen Diffusionskoeffizienten	11
2.4	Berechnung des thermodynamischen Faktors	13
2.5	Fremddiffusions-Theorien	15
3.	Meßmethoden für Diffusions-Koeffizienten	19
4.	Die benutzte radioaktive Markierung	22
5.	Versuchsdurchführung	24
5.1	Probenherstellung	24
5.2	Galvanisieren	25
5.3	Unterbringung und isotherme Glühung der Proben	29
5.3.1	Vollelektronischer Quasiproportional-Temperaturregler	30
5.4	Zerlegung des Diffusionsprofils	34
5.4.1	Die Drehbank	34
5.5	Bestimmung der spezifischen Aktivitäten der Schnitte	39
6.	Auswertung der Messungen	42
6.1	Benutzte Gleichungen und Hilfsmittel	42
6.2	Fehlerrechnung	43
7.	Ergebnisse der Fremddiffusionsmessungen	46
8.	Diskussion der Ergebnisse	54
8.1	Diskussion des Verlaufs von Q und D_0	54
8.2	Vergleich von $Q(c_B)$ mit Literaturdaten	55
8.3	Qualitativer Vergleich von D_0 und Q mit der Theorie von Lazarus	55
8.4	Diskussion der Abhängigkeit des DK von der Zulegierung	59
8.5	Deutung des Verlaufs $D(c_B)$ mithilfe von Fremdatom-Leerstelle-Komplexen	61
8.6	Vergleich der Systeme Kupfer-Germanium und Silber-Zinn	64

Seite

8.7 Potenzansatz für die Fremddiffusion 65
8.8 Normierte Darstellung der Fremd-DKs 66
8.9 Der quadratische Koeffizient b in den Systemen AgCd, AgIn, AgSn, AgSb 71
8.10 Berechnung von Aktivierungsenthalpien 73
8.11 Temperaturabhängigkeit der Polynom-Koeffizienten 74
8.12 Differenzen der Aktivierungsenergien im quadratischen Bereich 75
8.13 Zusammenhang zwischen D_o und Q 76
8.14 Zusammenhang zwischen Q und T_m 78
8.15 Berechnung der thermodynamischen Faktoren 78

9. Zusammenfassung 81

Anhang

A 1 Diffusionsprofile von Versuch 5
A 2 Messungen der Leerstellen-Bildungsenthalpien
A 3 Messungen zum Isotopie-Effekt

Literaturliste

1. Einleitung und Problemstellung

Der Diffusion von Atomen in Festkörpern kommt in Physik und Technik hohe Bedeutung zu. Korrosion und Verzundern sind diffusionsgesteuerte Prozesse, Halbleiter werden mit Diffusions-Verfahren dotiert und legiert. In der Metallkunde bedeutende Prozesse wie die Erholung, das Kriechen und Phasenumwandlungen sind in ihrem zeitlichen Ablauf diffusionsgesteuert. Die Bewegung der Atome wird dabei durch den Diffusionskoeffizienten D beschrieben, dessen Temperaturabhängigkeit sich im allgemeinen durch eine Arrhenius-Darstellung ausdrücken läßt:

$$D(T) = D_o \cdot \exp(-Q/RT) \qquad (1)$$

Hierbei ist D_o der temperaturunabhängige präexponentielle Faktor, Q stellt die Aktivierungsenergie dieses thermisch aktivierten Prozesses dar, R ist die allgemeine Gaskonstante.

Alle in kubisch-flächenzentrierten Kristall-Systemen durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß mit Ausnahme der Zwischengitter-Diffusion die Bewegung der diffundierenden Atome entweder nur über Leerstellen als Defekt-Typ erfolgt oder mit ihnen im Zusammenhang mit weiteren Defekten.

Lediglich bei Halbleitern als einer relativ offenen Struktur ist diese Frage, unter anderem auch aus Mangel an präzisen Experimenten, noch nicht endgültig geklärt. (Seeger (1)).
Von den zur Klärung vorgeschlagenen atomistischen Mechanismen seien die wichtigsten anhand einer Graphik von Mehrer (2) vorgestellt:

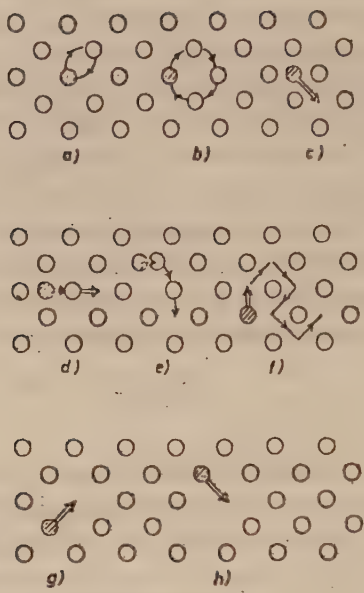


Fig. 1.2 Diffusionsmechanismen in Kristallen:
a) direkter Platztausch
b) Ringmechanismus
c) direkter Zwischengittermechanismus
d) und e) indirekte Zwischengittermechanismen
f) dissoziativer Zwischengittermechanismus
g) Einfachleerstellenmechanismus
h) Doppelleerstellenmechanismus

Abb. 1
Diffusionsmechanismen (aus (2))

Ausgehend von diesen geometrisch motivierten Mechanismen gibt es verschiedene Theorien, die eine quantitative Darstellung versuchen. Für das Reinmetall und den Fall der unendlichen Verdünnung gibt es die Theorie von Le Claire (3), für verdünnte Legierungen die Theorie von Lazarus (4).

Für konzentriertere Legierungen, z. B. bis 15 At %, liegt keine geschlossene Theorie vor, obwohl inzwischen viele Systeme (AlAg, AgZn, CuGe, TiCo etc) im gesamten α-Bereich des Mischkristalls untersucht worden sind, während für sehr konzentrierte Legierungen (um 50 At %) Mannings "Theorie der statistischen Legierung" (5,6,7) gute Ergebnisse liefert.

Die Grundlage für derartige Untersuchungen ist die Messung des Diffusionskoeffizienten von radioaktivem Zusatzmetall B in der Legierung AB, des sog."Fremddiffusions-Koeffizienten". Wünschenswert sind zusätzliche Messungen der Matrix-Selbstdiffusion A in AB, die ebenfalls vom Legierungsgehalt abhängt.

Mit beiden Messungen sollte sich nach einer Formel von Lazarus (4) der Korrelationsfaktor (s.u.) in stark verdünnten Legierungen errechnen lassen.

Im untersuchten System Silber-Zinn gilt der Leerstellen-Mechanismus wie in allen anderen kubisch-flächenzentrierten Metallen als gesichert. Bei Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt muß allerdings nach Mehrer und Seeger (9) wegen der hohen Leerstellen-Konzentration mit Doppelleerstellen gerechnet werden, die einen weiteren Diffusionsbeitrag leisten sollen.
Entsprechende Abweichungen von der Arrheniusgeraden bei der logarithmischen Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen die reziproke Temperatur werden von ihnen so gedeutet. Der Diffusionskoeffizient stellt sich demnach (10) als Summe zweier DKs dar, die den Beitrag über Einzel- bzw. über Doppelleerstellen repräsentieren. Aus den Rechnungen von Mehrer und Seeger geht hervor, daß der Beitrag der Doppelleerstellen in Silber nur direkt unter dem Schmelzpunkt in den Prozentbereich kommt.
Darauf deuten auch die Messungen der Temperaturabhängigkeit des Isotopie-Effekts bei der Selbstdiffusion hin.
Da die Arrhenius-Auftragungen keine signifikanten Abweichungen bei der höchsten Versuchs-Temperatur zeigten, die stets mindestens 50° C unter dem jeweiligen Schmelzpunkt lag, wurde hier lediglich mit Einfachleerstellen gerechnet.
An Messungen lagen bisher Daten des Elektro- und Thermotransports in verschiedenen Edelmetallen (z. B. Kupfer und Silber) und Legierungen vor. Zusätzlich waren Messungen des chemischen Diffusionskoeffizienten D_{chem} (s. u.) in den Systemen Kupfer-Germanium und Silber-Zinn durchgeführt worden (11,12,13,14). Die Messungen erfolgten jeweils mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde.
Die zur Auswertung von solchen Transportversuchen nötigen thermodynamischen Faktoren waren bisher, wenn überhaupt möglich, aus Literaturangaben der thermodynamischen Aktivität berechnet worden und zeigten starke Streuung.
Es bestand daher der Wunsch, zunächst im System Silber-Zinn, diese thermodynamischen Faktoren aus dem Verhältnis des chemischen DKs und des radioaktiv zu messenden

Fremd-DKs direkt zu bestimmen.
Hauptziel der Arbeit war es jedoch, mit mehreren sorgfältig den α-Bereich überdeckenden Probensätzen den Fremd-DK D_B^{AB} (B) zu messen, um aus dem Verlauf mit der Konzentration bei konstanter Temperatur weitere Information über einen vermuteten Diffusions-Mechanismus erhalten zu können.
Die Durchführung solcher Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen bot die Möglichkeit, D_o und Q gleichzeitig mit zu bestimmen.
Bei der Interpretation der Diffusions-Experimente können, soweit vorhanden, Messungen von Leerstellenbildungs-Enthalpien (15,16,17,18) und Ergebnisse des Thermotransports mitberücksichtigt werden.
Letztere und Untersuchungen von Schlett (14) über das analoge System Kupfer - Germanium deuten darauf hin, daß die Diffusion über "aktivierte Komplexe Fremdatome-Leerstelle" erfolgt, deren Häufigkeitsverteilung sich allerdings mit der Legierungskonzentration und der Temperatur ändert. Art und Häufigkeit dieser Komplexe muß daher zusätzlich zu den Messungen der Fremd-DKs bekannt sein, will man mit ihrer Hilfe den Verlauf von D_B (B) erklären.
Dazu wurde vornehmlich auf die Arbeit von Sander (15) zurückgegriffen, der mit resistometrischen Methoden und mit Daten aus Positronen-Vernichtungs-Experimenten Leerstellen-Bildungsenthalpien in Kupfer-Germanium berechnet und daraus mit Computer-Berechnungen die Komplex-Verteilungen bestimmt hat.
Nachstehend ist das Phasendiagramm von Silber-Zinn dargestellt, aus dem ersichtlich wird, daß für die geplanten Untersuchungen bis über 800° C ein ausgedehnter α-Bereich zur Verfügung steht.

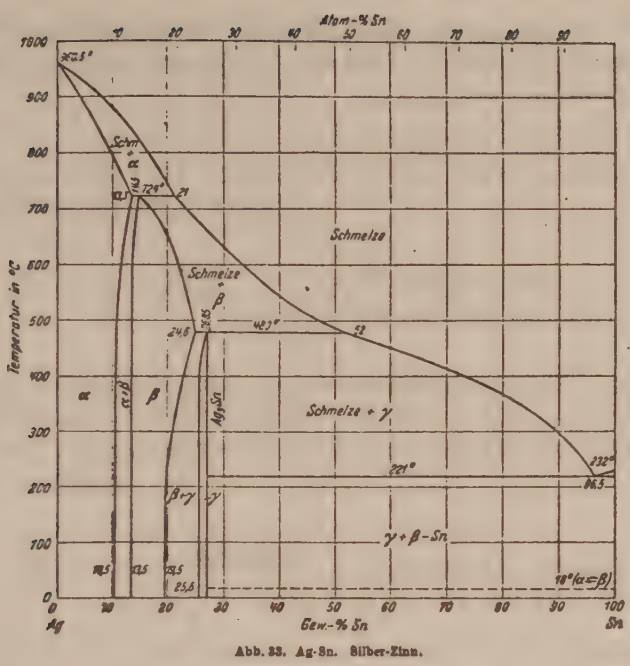


Abb. 33. Ag-Sn. Silber-Zinn.

Abb. 2 Phasendiagramm von AgSn (aus (19))

Aus der Theorie von Le Claire für die Fremddiffusion bei unendlicher Verdünnung (3) folgt eine Systematik mit der Stellung des diffundierenden Elements im Periodensystem. Betrachtet man die doppelt-logarithmischen Auftragungen von AgIn, AgCd und AgSb mit der Konzentration (siehe Abb. 34), so zeigt sich ebenfalls eine Systematik, die durch Messungen im System AgSn ergänzt werden könnte.

Als letztes sollten Isotopie-Effekt-Messungen von Zinn-Isotopen in Silber-Zinn-Legierungen versucht werden. Diese geben über den Korrelationsfaktor f und Δk (s.u.) direkte Angaben über die Kinetik des Diffusionsprozesses. Alle diese Untersuchungen erfordern höchste Präzision und stellen hohe Anforderungen an die zu entwickelnden Meßeinrichtungen für radioaktive Experimente, die zu Beginn dieser Arbeit noch nicht vorhanden waren.

Dafür wurden u. a. ein vollelektronischer Temperaturregler für optimale Temperatur-Steuerung und eine Spezialdrehbank entwickelt.

2. Theoretische Grundlagen der Diffusion

2.1 Basisgleichungen

Diffusion von Atomen in Festkörpern bedeutet gerichtete Bewegung derselben unter dem Einfluß des Gefälles eines chemischen Potentials μ :

$$F = -\frac{1}{N_L} \cdot \nabla\mu \qquad \begin{array}{ll} F & \text{treibende Kraft} \\ N_L & \text{Loschmidtsche Zahl} \end{array} \qquad (2)$$

Findet diese Bewegung in einem homogenen und isotropen kristallinen Material statt, kann man sich auf eine Dimension beschränken und die Gleichungen von Fick (20) benutzen:

$$j = -D \cdot \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \qquad \text{1. Ficksches Gesetz} \qquad (3)$$

Hierbei ist j der resultierende Fluß von diffundierenden Atomen durch eine senkrecht zur x-Achse stehende Einheitsfläche, während c die Konzentration der diffundierenden Atome angibt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Fluß und Konzentrationsgradient ist der Diffusionskoeffizient, der die Einheit cm^2/sec hat. Für den üblichen Fall, daß keine Materie verloren geht (Verdampfung!), gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} j = 0 ,$$

die mit dem 1. Fickschen Gesetz zusammen das "Zweite Ficksche Gesetz" ergibt:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \qquad (4)$$

Diese Differentialgleichung mit ihren von den Randbedingungen abhängenden Lösungen ist der Ausgangspunkt für Untersuchungen von Diffusionsproblemen.

Beschreibung der Diffusion mit dem "random walk"

Die makroskopischen und mikroskopischen Aspekte verknüpft das Modell des "random walk" (21,22,23,24). Hierbei werden die Bewegungen der Atome statistisch behandelt und so die resultierenden Verschiebungen berechnet. Wenn die mittlere Verweildauer τ in einer Gleichgewichtslage klein ist gegen t, dann läßt sich mit der Einstein'schen Beziehung:

$$D = b \cdot k \cdot T \qquad \begin{matrix} k & \text{Boltzmann-Konstante} \\ b & \text{Beweglichkeit} \end{matrix} \qquad (5)$$

der Zusammenhang

$$\overline{R^2} = 6 \cdot Dt \quad \text{bzw.} \quad D = \frac{1}{6} \cdot \frac{\overline{R^2}}{t} \qquad (6)$$

herleiten. Hierbei ist D der statistische Diffusionskoeffizient, $\overline{R^2}$ ist die mittlere quadratische Verschiebung.

2.2 Korrelierte Bewegung

a) Bei Selbstdiffusion

Bei Fehlstellen-Mechanismen sind aufeinander folgende Sprünge nicht unabhängig. Beim Leerstellen-Mechanismus wird das in eine benachbarte Leerstelle gesprungene Atom bevorzugt an seinen alten Platz zurückkehren. Da ein Rücksprung nicht zur Fortbewegung beiträgt, bedeutet das eine Verringerung des Diffusionskoeffizienten.
Bardeen und Herring (25) haben das bei Interpretation von Diffusionsexperimenten mit radioaktiven Traceratomen festgestellt und den hierfür gültigen korrelierten Diffusionskoeffizienten als Tracer-DK D^T

$$D^T = D_{unkorr} \cdot f \qquad (7)$$

dargestellt. Den vermittelnden Faktor f nannten sie "Korrelationsfaktor".
Der unkorrelierte DK ist mit dem vorher genannten statistischen DK identisch.

Berechnung des Korrelationsfaktors

Der Korrelationsfaktor ist bei der Diffusion in Reinmetalleneine rein geometrische Größe und läßt sich deshalb relativ gut berechnen. Die beiden wichtigsten Verfahren dafür sind

1) Das Matrizen-Kalkül von Le Claire (26)
2) Die Berechnung mithilfe eines Analogmodells aus elektrischen Widerständen nach Compaan und Haven (27)

b) Korrelationsfaktor für Fremddiffusion

Während der Korrelationsfaktor bei der Selbstdiffusion eine rein geometrische Größe ist, wird seine Berechnung bei der Diffusion geringer Mengen von Fremdatomen B in einer reinen Matrix schon komplizierter, da nun verschiedene Austauschfrequenzen W_i auftreten (s. u.).

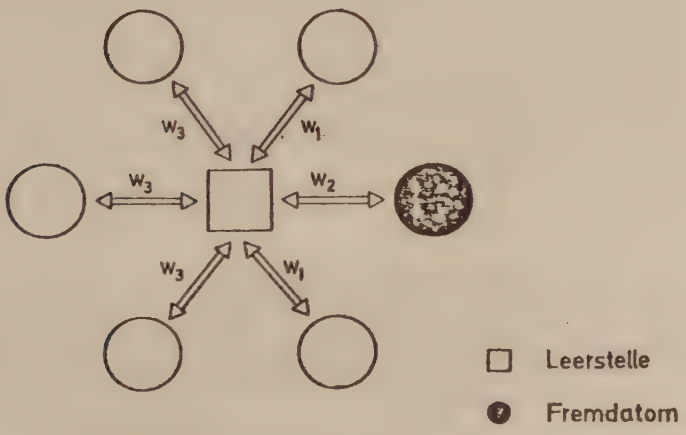


Abb. 3 Austauschfrequenzen bei Fremddiffusion (aus (13))

Messung des Korrelationsfaktors

a) Direkte Methode

$$f = \frac{D^T}{D_{stat}} \qquad (8)$$

Hierbei wird D^T mit einem radioaktiven Tracer gemessen, während D_{stat} prinzipiell aus einem Materietransport-Experiment (Thermotransport, Elektrotransport) mit Markierungstechnik gewonnen werden könnte. Die Schwierigkeit einer solchen direkten Methode liegt in den derzeit noch zu großen Fehlern bei der Messung von D_{stat}.

b) Indirekte Methode

Das hier erfolgreiche Verfahren ist die Messung des Isotopie-Effektes E bei der Simultan-Diffusion zweier Isotope mit den Massen m_A und m_B. Deren Diffusion wird beschrieben durch die Diffusionskoeffizienten D_A^T und D_B^T sowie durch die dazugehörigen Korrelationsfaktoren f_A und f_B.
Es läßt sich unter vereinfachenden Annahmen zeigen, daß $f_A \approx f_B$ ist, so daß mit einem gemeinsamen Korrelationsfaktor f gerechnet werden kann, $f \approx f_A \approx f_B$.
Mit Schoen (29) läßt sich dann ein Isotopie-Effekt E definieren

$$E = \frac{\frac{D_A}{D_B} - 1}{\sqrt{\frac{m_B}{m_A}} - 1} = f \qquad 0 < E \leq 1 \qquad (9)$$

der gleich dem Korrelationsfaktor ist. Dabei darf aber das Gitter bei den Sprüngen des betrachteten Atoms nicht relaxieren und auch keine Energie vom springenden Atom übernehmen.
Andernfalls ist nach Vineyard, Mullen und Le Claire (30,31,32)

$$E = f \cdot \Delta K \qquad 0 \leq \Delta K < 1 \qquad (10)$$

$(1 - \Delta k)$ gibt den Bruchteil der kinetischen Energie an, den das springende Atom beim Sprungprozess an das Gitter abgibt.
Die Auswertung von Isotopieeffekt-Messungen wird dadurch erheblich erschwert, daß Δk im allgemeinen nicht genau bekannt ist.

2.3 Die verschiedenen Diffusionskoeffizienten

Über den statistischen Diffusionskoeffizienten nach Nernst-Einstein und den Tracerdiffusionskoeffizienten ist bereits gesprochen worden. Ihr Zusammenhang im Reinmetall war

$$D_{A^*}^{A} = f_o \cdot D_{stat}$$

Hierbei ist f_o der von Bardeen und Herring eingeführte Korrelationsfaktor für das Reinmetall.
Der Tracer-DK im Reinmetall $D_{A^*}^{A}$ heißt "Selbst-Diffusionskoeffizient".

Chemische Diffusion

Geht man von der Diffusion im Reinmetall oder in homogenen Festkörpern über zur Diffusion im Konzentrationsgefälle, z. B. in der Grenzfläche zweier verschiedener Metalle, so erfolgt die Beschreibung der Teilchenströme durch die Darkensche Gleichung (8,21):

$$\tilde{D} = N_A \cdot D_B + N_B \cdot D_A \qquad (11)$$

Hierbei ist $\tilde{D}$ der "chemische Diffusionskoeffizient", den man aus der 2. Fickschen Gleichung berechnen kann. D_A und D_B sind die "partiellen Diffusionskoeffizienten", die den Fluß der Teilchensorte A bzw. B beschreiben, und für die gilt

$$j_i = -D_i \cdot \frac{\partial N_i}{\partial x} \qquad N_i \text{ Molenbruch der i-ten Komponente} \qquad (12)$$

$$\tilde{D} = (N_A \cdot D_B + N_B \cdot D_A) \cdot S = (N_A \cdot D_B^* + N_B \cdot D_A^*) \phi \cdot S \qquad (13)$$

mit $$S = 1 + \frac{2N_A \cdot N_B \cdot (D_A^* - D_B^*)^2}{M_o (N_A D_B^* + N_B D_A^*) \cdot (N_A \cdot D_A^* + N_B \cdot D_B^*)}$$

Hierbei sind D_A^* und D_B^* die Selbst-DKs im Reinmetall.
M_o ist $\frac{2fo}{1-fo}$ und beträgt in kfz-Metallen 7,15.
Ein typischer Wert für S ist 1,05.
ϕ ist der "thermodynamische Faktor" und wird nachfolgend beschrieben.

Tracer-Diffusion in Legierungen

Zur Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten $\tilde{D}$ liegen im allgemeinen nur Messungen mit radioaktiven Tracern vor. Der Zusammenhang zwischen den partiellen Diffusionskoeffizienten D_A und D_B der Darkenschen Gleichung und dem Selbst-DK $D_{A^*}^{AB}$ bzw. dem Fremd-DK $D_{B^*}^{AB}$ in der Legierung AB wird in erster Näherung durch den "thermodynamischen Faktor ϕ "vermittelt

$$D_A = D_{A^*}^{AB} \cdot \phi \quad \text{bzw.} \quad D_B = D_{B^*}^{AB} \cdot \phi \qquad (14)$$

ϕ berücksichtigt die Abweichung der Legierung AB von der idealen Lösung und ist aufgrund der Gibbs-Duhem-Gleichung für A und B gleich groß (8).
Es läßt sich darstellen als

$$\phi = \frac{d\ln a_i}{d\ln N_i} \qquad (15)$$

Wie schon Howard und Lidiard zeigten (33), ist auch die Korrektur mit dem Leerstellenfluß-Faktor S nicht hinreichend. Den dadurch in Gleichung 14 auftretenden Fehler, der im Prozentbereich liegen kann, gleicht Manning durch einen Korrekturfaktor r_i aus (5,6,7):

$$D_A = D_{A^*}^{AB} \cdot \phi \cdot r_i \qquad (16)$$

Auf Mannings Überlegungen für den Fall der statistischen Legierung fußend, hat Heumann (34) ein Modell vorgeschlagen, in dem Wechselwirkungen Leerstelle-Fremdatom mitberücksichtigt sind. Nach Heumann hat der chemische Diffusionskoeffizient dann folgende Form:

$$\tilde{D} = \emptyset \cdot (N_A D_B + N_B \cdot D_A) \cdot S + K \cdot \emptyset \, D_B \qquad (17)$$

$$\text{mit} \quad K = N_A \cdot \frac{D_A}{D_B} \left(\frac{1}{f_o} - \frac{1}{\overline{f_A}}\right) + N_B \left(\frac{1}{f_o} - \frac{1}{\overline{f_B}}\right)$$

f_o ist der Korrelationsfaktor der reinen Matrix, $\overline{f_A}$ und $\overline{f_B}$ sind Mittelwerte der Atomkorrelationsfaktoren. Eine Abschätzung von Schlett (14) zeigt jedoch, daß in verdünnten Legierungen bis etwa 10 At% das r_i aus Gleichung (16) nur Werte zwischen 0,95 und 1,03 annehmen kann, so daß - bei entsprechender Vorsicht - mit Gleichung (14) gerechnet werden kann.

2.4 Berechnung des thermodynamischen Faktors

Für ideale Lösungen gilt für die freie partielle Enthalpie der Komponente i:

$$\overline{\Delta G_i} = RT \cdot \ln N_i \qquad (18)$$

Für reale Lösungen wird, um den Formalismus der idealen Lösung beizubehalten, die thermodynamische Aktivität a_i eingeführt:

$$a_i = \gamma_i \cdot N_i \qquad (19)$$

γ_i ist hierbei der sogenannte "Aktivitätskoeffizient".

Damit ist

$$\begin{aligned}\overline{\Delta G_i} &= RT \cdot \ln a_i \\ &= RT \cdot \ln (\gamma_i \cdot N_i) \\ &= RT \cdot \ln \gamma_i + RT \cdot \ln N_i \\ &= \overline{\Delta G_i}^{exc} + \overline{\Delta G_i}^{ideal}\end{aligned} \qquad (20)$$

Der thermodynamische Faktor ϕ aus Gleichung (15) läßt sich umformen:

$$\phi = \frac{d\ln a_i}{d\ln N_i} = \frac{N_i}{a_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial N_i} \qquad (21)$$

Aus (20) folgt:

$$\frac{\partial a_i}{\partial N_i} = \frac{a_i}{RT} \left(\frac{\partial \overline{\Delta G_i}^{ideal}}{\partial N_i} + \frac{\partial \overline{\Delta G_i}^{exc}}{\partial N_i} \right) \qquad (22)$$

Mithilfe der Gleichungen (18), (20) und (21) ist der thermodynamische Faktor dann

$$\phi (N_i, T) = 1 + \frac{N_i}{RT} \cdot \frac{\partial \overline{\Delta G_i}^{exc}}{\partial N_i} \qquad (23)$$

Aus dieser Darstellung läßt sich Ø aus Literaturdaten über den Verlauf der partiellen Exzess-Enthalpie berechnen, was z. B. mit den Daten von Alcock et al.(35) durchgeführt wurde (S. 78).

Temperaturabhängigkeit von Ø

Aus Gleichung (23) läßt sich die Temperaturabhängigkeit von Ø errechnen. Da bei vielen binären Systemen die Änderung der partiellen, freien exzessiven Enthalpie $\overline{\Delta G_i}^{exc}$ mit der Konzentration im α-Mischkristallbereich weitgehend konstant ist (z. B. AgSn, AgIn, AgCd, CuGe), müßte der zweite Summand der Darstellung (23) eine reziproke Temperaturabhängigkeit haben.

Eine direkte Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors ergibt sich aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -\frac{N_i}{RT^2} \cdot \frac{\partial \overline{\Delta H_i}}{\partial N_i} \qquad (24)$$

$\overline{\Delta H_i}$ ist dabei die partielle Mischungsenthalpie der Komponente i.

2.5 Fremddiffusions-Theorien

a) Fremddiffusion bei unendlicher Verdünnung

Ähnlich wie Lazarus (s. u.) führt Le Claire (3) die Unterschiede im Diffusionsverhalten von Matrix-und Fremdatomen allein auf die Ladungsunterschiede, d.h. Valenzdifferenz zwischen Fremd- und Matrixatom und die daraus resultierende elektrostatische Wechselwirkung zurück. In der üblichen Thomas-Fermi-Näherung für das elektrostatische Potential und mit der effektiven Ladung von (-e) - e Elementarladung - für die Leerstelle in einwertiger Matrix wird ein Ausdruck für die Änderung der Aktivierungsenergie der Diffusion angegeben:

$$\Delta Q = Q_B - Q_o \qquad (25)$$

Q_o Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion

Q_B Aktivierungsenergie der Fremddiffusion

ΔQ ist im Reinmetall als Summe dreier Anteile darstellbar

$$\Delta Q = \Delta E_f + \Delta E_m - C \qquad (26)$$

ΔE_f Differenz der Leerstellen-Bildungsenergien

ΔE_m Differenz der Wanderungsenergien

C berücksichtigt die Tatsache, daß bei der Fremd-

diffusion der Korrelationsfaktor f_B temperaturabhängig ist. C beträgt

$$C = R \cdot \frac{\partial \ln f_B}{\partial (\frac{1}{T})} \qquad (27)$$

R allgemeine Gaskonstante

b) Fremddiffusion in verdünnten Legierungen

Die einzige bislang in der Literatur vorliegende Theorie zur Fremddiffusion in verdünnten Legierungen stammt von Lazarus (36). Er berechnet ebenfalls die Differenz der Aktivierungsenergien ΔQ wie oben, während die Änderung der Wanderungsenergie ΔE_m proportional zur Änderung des Schermoduls mit der Zulegierung angesetzt wird. Unter Berücksichtigung einer linearen Gitteraufweitung mit der Zulegierung, erhöhter Leerstellenkonzentration aufgrund der erniedrigten Leerstellen-Bildungsenergie in der Nachbarschaft von Fremdatomen und der Änderung der Sprungfrequenzen durch die Zulegierung gelangt er zu folgenden auf die reine Matrix bezogenen Fremd-DKs:

$$\frac{D^{AB}_{B^*}}{D^{A}_{B^*}} = (1 - N_B) + N_B \cdot \exp(-\Delta E_f/kT) \cdot \exp(-\Delta E_m/kT) \cdot \exp\left(\frac{C \cdot r_o}{k \cdot \varrho} \cdot \Delta E_m\right) \qquad (28)$$

C und ϱ sind Konstanten, r_o Abstand nächster Nachbarn

In seiner Arbeit gibt Lazarus auch kompliziertere Ausdrücke für die Verhältnisse der präexponentiellen Faktoren D_o (B) / D_o (O) an, die jedoch hier wegen der vielen Konstanten und elastischen Größen nicht wiedergegeben werden sollen.

c) Fremddiffusion in konzentrierten Legierungen

Mannings Theorie der statistischen Legierung

Für die Diffusion in konzentrierten Legierungen (A : B ≈ 50 : 50) ist von Manning (37) eine kinetische Beschreibung der Diffusionsvorgänge entwickelt worden, welche die Berechnung von Korrelationsfaktoren, partiellen- und chemischen Diffusionskoeffizienten ermöglicht. Ausgehend von einer binären Legierung, in der die beiden Atomarten statistisch verteilt sind, wird von vornherein mit den Leerstellen als einer dritten Teilchensorte gerechnet.
Mit der Manningschen Theorie lassen sich auch die partiellen Diffusions-Koeffizienten berechnen. Man benötigt dazu die üblicherweise gemessene Tracer-DKs $D_{A^*}^{AB}$ und $D_{B^*}^{AB}$.

Dann ergeben sich D_A und D_B nach Manning zu

$$D_A = D_{A^*}^{AB} \cdot \varphi \left[1 + \frac{2}{M_o} \left(1 - \frac{D_{B^*}^{AB}}{N_A \cdot D_{A^*}^{AB} + N_B \cdot D_{B^*}^{AB}} \right) \right] \qquad (29)$$

und $$D_B = D_{B^*}^{AB} \cdot \varphi \left[1 - \frac{2}{M_o} \left(\frac{D_{A^*}^{AB}}{N_A \cdot D_{A^*}^{AB} + N_B \cdot D_{B^*}^{AB}} - 1 \right) \right]$$

M_o Strukturbestimmte Konstante, Wert 7,15 in Kfz-Metallen

N_A, N_B Molenbrüche

Mithilfe von D_A und D_B läßt sich dann der chemische Diffusionskoeffizient $\tilde{D}$ berechnen (Gleichung (11)).

S war bereits in Gleichung (13) definiert worden.

Es ist derzeit noch unklar, bis herab zu welchen Konzentrationen die Gleichungen Mannings benutzbar sind, doch scheint $N_B > 0{,}3$ sein zu müssen (12). Das wäre auch von den Annahmen Mannings zu verstehen.

Die Arbeit von Schlett (14) zeigt jedoch, daß eine solche Betrachtung im Fall von Bindung auch bei noch viel geringeren Konzentrationen die Verhältnisse sinnvoll beschreibt.

3. Meßmethoden für Diffusionskoeffizienten

Bevor die benutzte Methode näher beschrieben wird, soll kurz ein Überblick über einige gebräuchliche Verfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gegeben werden, um das hier geeignete herauszuarbeiten.
Sie lassen sich in 3 Gruppen unterteilen:

1) Indirekte Verfahren (z. B. Widerstandsmessung (38), Dämpfungsmessung (39), Mößbauer-Effekt, Magnetische Kernresonanz (40,41)).

2) Metallographische Verfahren
Bei diesen wird nach erfolgter Glühung ein Schnitt in Diffusionsrichtung durch die Probe gelegt. Die Auswertung des dann offenliegenden Diffusionsprofils erfolgt zum Beispiel durch Mikroskopie und Mikrohärteeindrücke (42,43,44), neuerdings fast ausschließlich durch die Elektronenstrahl-Mikrosonde (45,46,47,48).
Mit ihr lassen sich Fremddiffusion, Chemische Diffusion und Mehrphasen-Diffusion untersuchen. Hierbei lassen sich, bei Glühzeiten von 30 Tagen, noch DKs von 10^{-15} (cm^2/sec) bestimmen.

3) Radioaktive Verfahren
a) Methoden der radioaktiven Oberfläche (49,50)

Bei diesen Methoden wird eine dünne Schicht eines radioaktiven Tracers auf die Oberfläche einer zu untersuchenden Probe gebracht. Während die Probe bei konstanter Temperatur geglüht wird, mißt eine Zählapparatur die Aktivität der Oberfläche A (t). Bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten der Probe für die benutzte Strahlung läßt sich der Diffusionskoeffizient aus A (t) berechnen.

b) Schichtenteilungsverfahren

Als die genauesten Verfahren haben sich die Schichtenteilungsverfahren erwiesen. Bei ihnen wird der

Diffusionsbereich der meist zylindrischen Proben in Schichten zerlegt.
Die Minimalstärke der Schichten und damit - gleiche Schnittzahl vorausgesetzt - der kleinste meßbare Diffusionskoeffizient ergeben bei den bekanntesten Zerlegungsverfahren folgende Reihenfolge:

Drehbank:	Minimale Schichtdicke	10 µm
Mikrotom:	" "	1 µm
Schleifbank:	" "	0,5 µm
Anodisieren:	" "	0,1 µm
Ab-Sputtern:	" "	0,01 µm

Die gewählte Zerlegungsmethode hängt neben der Größe des zu bestimmenden DKs entscheidend vom Material ab. Mit dem Mikrotom lassen sich nur weiche Materialien, wie z. B. Gold, bearbeiten, auch wird man die Proben einbetten müssen. Die Benutzung der am gebräuchlichsten Drehbank ist bei sehr spröden Materialien wiederum nicht möglich. Auch weiche Materialien bereiten in der Drehbank Schwierigkeiten, da die Benutzung von Schmiermitteln wegen des Verfälschens der Wägung praktisch unmöglich ist.

Das benutzte Schichtenteilungsverfahren

Wenn, wie im vorliegenden Fall, die Zerlegung des Diffusionsbereiches mit der Drehbank gewählt werden kann, läßt sich der Versuchsablauf in 5 Abschnitte gliedern:

1) Herstellung homogener Legierungen

2) Auf einer Stirnfläche der zylindrischen Probe wird durch Galvanisieren oder Aufdampfen eine dünne Schicht (höchstens einige µm) radioaktiven Tracers aufgebracht.

3. Die Probe wird bei konstanter Temperatur solange geglüht, bis etwa 2 Dekaden aus dem Konzentrationsprofil mit 20 Schnitten sicher gemessen werden können.

4) a) Ein etwa $4 \cdot \sqrt{Dt}$ starker Mantel wird abgedreht, um das Mitmessen von Oberflächen-Effekten zu vermeiden.

   b) Der Diffusionsbereich wird in Schichten zerspant, die Späne werden aufgefangen.

5) Die relativen Aktivitäten der Schichten werden bestimmt.

Die 5 Schritte sind nachstehend noch einmal graphisch dargestellt:

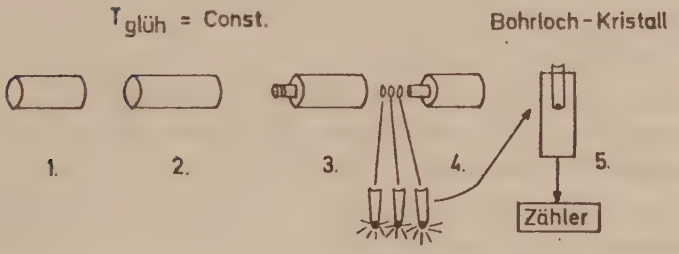


Abb. 4 Schematischer Ablauf beim Schichtenteilungsverfahren

4. Die benutzte radioaktive Markierung

Für Diffusionsmessungen, bei denen lediglich der Diffusionskoeffizient bestimmt werden soll, ist nur eine Einfachmarkierung mit einem radioaktiven Tracer notwendig. Diese Einfachmarkierung hat folgenden Kriterien zu genügen:

1) Die Strahlung muß leicht und ohne Absorptionsprobleme meßbar sein. Das bedeutet, daß nur γ-Strahler über 50 KeV oder β-Strahler über 1 MeV in Frage kommen.
2) Die Aktivität des Tracers sollte zu mindestens 95 % aus derjenigen des gewünschten Isotops bestehen, da Korrekturen meist schwierig und langwierig sind.
3) Die Halbwertzeit des Strahlers sollte ein Mehrfaches der Diffusionszeit betragen.
4) Wenn der radioaktive Tracer galvanisch aufgebracht wird, sollte er in der gleichen Verbindung wie das zugefügte Trägermaterial vorliegen.
5) Die spezifische Aktivität sollte mindestens 0,1 mCi/mg betragen, um bei hinreichender Aktivität die Bedingung der dünnen Schicht einhalten zu können.
6) Der Tracer sollte billig sein und sich problemlos nachbeschaffen lassen.

Das vom Verfasser für die Messungen benutzte Isotop Zinn 113 erfüllte alle oben genannten Bedingungen. Das Spektrum ist in der nachstehenden Darstellung zu sehen (aus 54).

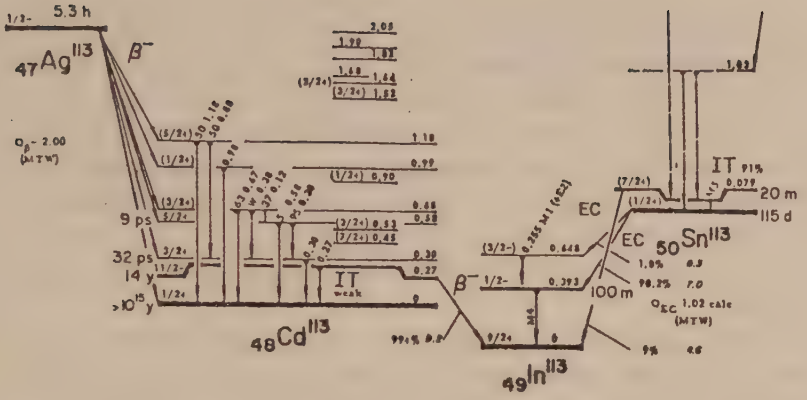


Abb. 5 Spektrum von Zinn 113

Zinn 113 geht unter Elektroneneinfang in Indium 113 m über. Dieses wiederum geht, mit einer Halbwertzeit von 100 min, in inaktives Indium 113 über. Nach beendeter Glühung werden die Proben 2 Tage lang gelagert. Mitdiffundiertes Indium 113 m ist in diesem Zeitraum von 29 Halbwertzeiten praktisch vollständig abgeklungen, so daß nur diffundiertes Zinn 113 gemessen wird. Wie aus dem Spektrum ersichtlich, besteht es zu 98 % aus der 393 KeV-Strahlung des Übergangs In113 m → In113, die leicht im NaJ-Bohrlochkristall nachgewiesen werden kann. Nachfolgend weitere Daten des benutzten Tracers:

1) Der Tracer wurde als $SnCl_2$ in 4normaler Salzsäure geliefert.
2) Die spezifische Aktivität betrug bei Anlieferung im Mittel 10mCi/mg.
3) Die Halbwertzeit beträgt 115 Tage.
4) Die radiochemische Reinheit beträgt über 99 %.

Geliefert wurde das Zinn 113 von der Firma NEN-Chemicals, Dreieichenhain.

5. Versuchsdurchführung

5.1 Probenherstellung

Für die Diffusionsmessungen wurden Proben von ca. 8 mm Durchmesser und 15 mm Länge benutzt. Um Korngrenzen-Effekte mit Sicherheit auszuschließen, da Glühtemperaturen bis herab zu 0,7 T_m gewählt werden sollten, wurden Einkristalle bzw. Kristalle mit sehr großen Körnern benötigt.
Es wurden Legierungen zwischen 0 und 11 At% hergestellt, um den α-Mischkristallbereich weitgehend auszunutzen. Die Konzentration der Legierungen wurde mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestimmt und ihre Homogenität geprüft.

Außer beim Reinsilber wurden zunächst im Mittelfrequenzofen Rohlinge von 10 mm Ø und ca. 6 cm Länge mit noch starken Konzentrationsschwankungen erschmolzen. Die Ausgangsmaterialien dazu waren Stangensilber von 99,999 % Reinheit und Stangenzinn von 99,99 % Reinheit, beides Produkte der Fa. Demetron, Hanau.
Diese Rohlinge wurden in der Hämmermaschine auf 9 mm Ø gehämmert und dann gereinigt.
Hiermit wurden nach dem Standard-Bridgman-Verfahren im Kristallabor des SFB 126 in einem vertikalen 3-Zonen-Ofen die Kristalle gezogen, wobei die Orientierung belanglos war.
In Anlehnung an die Überlegungen von Sima und Jankovska (51), die die optimalen Verhältnisse G/R von Temperaturgradient G und Ziehgeschwindigkeit R zur Herstellung von relativ homogenen Aluminium-Zink-Einkristallen hergeleitet haben, wurden folgende Werte gefunden:

0 bis 8 At% : R = 5 cm/h G = 25 Grad/cm
8 bis 11 At% : R = 2 cm/h G = 40 Grad/cm

Tiegelmaterial war Elektrographit, gezogen wurde in Argonatmosphäre von ca. 50 Torr Überdruck.

Zur Homogenisierung wurden die Kristalle nach dem ersten Absenken gedreht und erneut abgesenkt.
Bis 2 At % bildeten sich Einkristalle, darüber Polykristalle, deren Korngröße mit der Konzentration von ca. 4 mm auf 1 mm abnahm.
Die relativen Konzentrationsschwankungen über eine Probenlänge von 15 mm lagen unter 1 %.

5.2 Galvanisieren

Die polierten und mit einem Fehler von $\pm$ 5µm auf ihre Länge vermessenen Proben wurden ein- bis dreimal galvanisiert, bis sich eine Aktivität entsprechend mindestens 1 Million counts pro Minute abgeschieden hatte.
Trotz zahlreicher Schwierigkeiten konnte ein Abscheidungswirkungsgrad von etwa 10 % erzielt werden.

Die benutzte Apparatur zeigt Abbildung 6:

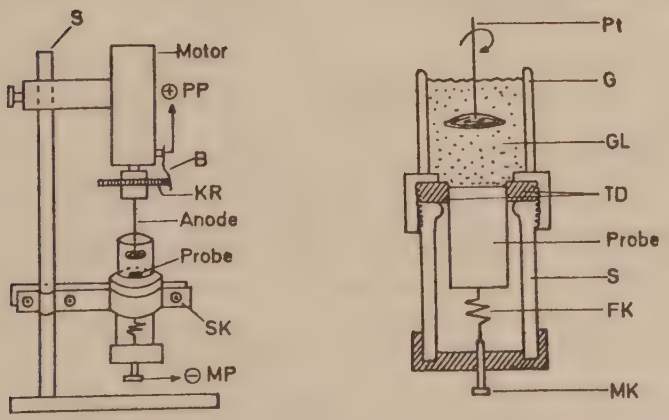


Abb. 6 Galvanisier-Apparatur

PP Pluspol
B Bronze-Schleifkontakt
KR Kupferrad
SK Stativklemme
MP Minuspol
PZ Platin-Anode (+)
G Glasbehälter
TD Teflon-Dichtung
S Stempel
FK Federkontakt
MK Minuskontakt

Die Anode aus reinem Platin rotierte mit etwa 6 Umdrehungen pro Minute. Da die zu galvanisierende kathodische Probenfläche nach oben lag, konnten dort entstehende Gasblasen aus mitabgeschiedenem Wasserstoff gleich aufsteigen. Die zu galvanisierende Probe wurde von unten bis kurz unter die Oberkante der Teflondichtung geschoben und so justiert, daß sie axial lag und durch Festdrehen des Stempels S fixiert werden konnte. Dabei ließ sich die Teflondichtung TD so weit verformen, daß sie ihrerseits die Probe fest einfaßte und die Stirnfläche der Probe gut abdichtete. Es wurde nur manchmal und dann sehr wenig Aktivität auf dem Mantel der Probe mitabgeschieden. Diese konnte leicht mit feinem Schmirgel in der Drehbank entfernt werden.

Der zunächst benutzte Elektrolyt besaß eine Zusammensetzung, wie sie für reines Silber in einer Arbeit von Tomizuka und Slifkin (55) vorgeschlagen wird.
Dieser hatte folgende Zusammensetzung:

0,044n $SnCl_2$; 0,044n NaOH; 0,12n NaBi-Tartrat

Hierbei war es sehr vorteilhaft, daß das Zinn als Chlorid vorliegen sollte, da es als $SnCl_2$ in 4n HCl angeliefert wurde.
Später wurde ein anderer Elektrolyt ausprobiert in Anlehnung an ein Buch über galvanische Abscheidungsmethoden von Fischer (56). Er hatte folgende Zusammensetzung:

70g/l H_2SO_4 5g/l Gelatine 5g/l Phenol

Mit diesem Elektrolyt lag die abgeschiedene Menge des Tracers im Mittel bei 10 %, etwa doppelt so hoch wie beim ersten Elektrolyten. Die erforderlichen Galvanisierzeiten betrugen etwa 12 Stunden, wobei die Stromdichten konstant auf 10mA/cm^2 eingestellt wurden.

Die Gleichmäßigkeit der Schicht war befriedigend. Messungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde ergaben, daß die Stärke der Schicht nur um etwa 10 % schwankte und ca. 1 µm betrug.

5.3 Unterbringung und isotherme Glühung der Proben

Die Proben wurden in einer Trommel aus Ergan untergebracht, die 8 Sackbohrungen aufwies und mit einem Deckel aus Ergan verschlossen werden konnte. Ergan wurde gewählt, nachdem sich bei der Benutzung von Graphit bei höheren Temperaturen stets ein rapider Abfall der Thermokraft des Thermoelements, vermutlich durch eindiffundierten Kohlenstoff verursacht, gezeigt hatte.

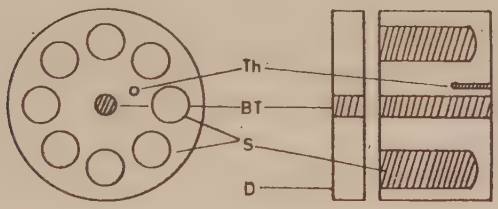


Abb. 7 Ergan-Probentrommel
Th Thermoelement-Bohrung BT Bohrung für Tragestange
S Sackbohrungen für Proben D Deckel

Die Thermoelemente wurden aus 0,1 mm starken NiCr-Ni-Drähten angefertigt und vor jedem Versuch erneuert. Als Thermotopf für die Anschlußstelle der Ausgleichsleitung wurde ein Dewargefäß verwendet. In ihm befand sich - als große Wärmekapazität - ein Kupferblock mit Bohrungen für Thermoelemente und Thermometer. Gefüllt war der Topf mit Transformatorenöl, dessen Temperatur mit einem elektronisch geregelten Heizer auf besser als $\pm$ 0,1 C konstant gehalten wurde.
Einen Überblick über den zur Glühung benutzten Versuchsaufbau zeigt die nachstehende Darstellung:

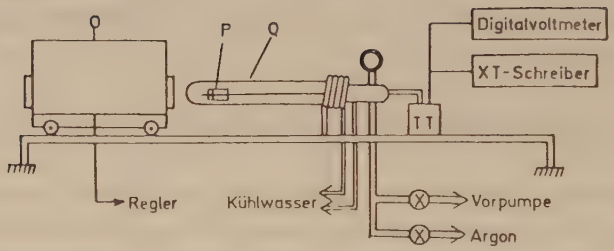


Abb. 8 Versuchsaufbau, Ofen mit Regler und Quarzrohr
O Ofen P Probentrommel Q Quarzrohr TT Thermotopf

Die Trommel wurde so befestigt, daß sie sich in der homogenen Zone des Ofens befand. Nach dem Einbringen der Trommel in das Quarzrohr wurde mindestens 12 Stunden lang abgepumpt. Dann war ein Vakuum von 10^{-3} Torr erreicht. Anschließend wurde mehrfach mit Reinstargon (99,99 % Reinheit) gespült und auf einen Argondruck von etwas unter 1 Atmosphäre bei erreichter Glühtemperatur eingestellt.

Glühung

Zu Versuchsbeginn wurde der auf 4 Rollen gelagerte Ofen einfach über das Quarzrohr geschoben.
Die Aufheizkurve wurde mit einem xt-Schreiber aufgenommen, so daß eine Korrektur der Diffusionszeit nach Shewmon (21) möglich war. Die mittlere Aufheizzeit lag bei 30 Minuten, lediglich bei der 1 1/2-tägigen Glühung war diese Korrektur also von Bedeutung. Es wurden Glühzeiten zwischen 1 1/2 Tagen und 3 Wochen gewählt. Da mit der Drehbank Schichten zwischen 30µm und 150µm abgedreht werden konnten, die Diffusionskoeffizienten eines Probensatzes sich aber höchstens um den Faktor 5 unterschieden (die mittlere Eindringtiefe ist der Wurzel des DK proportional), konnten alle Diffusions-Profile mit der gleichen Anzahl Schnitte - 20 - zerlegt werden.

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten wurden die pro Versuchstemperatur benötigten 6 bis 7 Proben verschiedener Konzentration gleichzeitig geglüht, um Unterschiede in der thermischen Behandlung zu vermeiden und die isotherme Abhängigkeit der DKs besonders genau zu erhalten.

Der Glühofen

Zum Glühen der Proben wurde ein Niedervolt-Ofen vom Typ ROK/F 7/60 der Fa. Heraeus benutzt, der Glühtemperaturen bis zu 1300° C bei maximal 2000 Watt Stromaufnahme ermöglicht. Die Wicklung umschließt einen zylindrischen Teil mit Keramikschutzrohr von 60 cm Länge und 65 mm Durchmesser.
In der Mitte dieses Bereichs befindet sich eine homogene Temperaturzone von ca. 5 cm Länge, die zum Glühen der Probensätze benutzt wurde.

Der Temperaturregler

Der Temperaturregler des Glühofens sollte drei Aufgaben erfüllen:

1) Schnelles Aufheizen des Ofens mit fast aperiodischem Verhalten bei Erreichen der Solltemperatur.
2) Geringe Regelschwankungen (besser als $\pm$ 0,5° C)
3) Hohe Langzeitkonstanz (besser als $\pm$ 1,0° C in vier Wochen)

Diese drei Aufgaben können nur von einem Proportional-Integralregler (PI-Regler) bewältigt werden. Es wurde daher, nach kurzen Vorversuchen mit Zweipunkt-Reglern, ein solcher Regler entwickelt.

5.3.1 Vollelektronischer Quasiproportional-Temperaturregler

Außer den vorgenannten allgemeinen Bedingungen sollte der Regler noch folgende spezifische Anforderungen erfüllen:

1. Betrieb als Nullschalter, d. h., der Heizstrom wird im Nulldurchgang des Netzes geschaltet, um HF-Störungen zu verhindern, die Zählgeräte beeinträchtigen und Funkstörungen hervorrufen könnten.
2. Betrieb mit transformatorischer Last, da ein Niedervoltofen Verwendung fand. Daher war sicherzustellen, daß die Ausgangsspannung des Reglers keine Gleichstromkomponente enthielt.

Die Lösung der Aufgaben ließ sich erreichen durch einen als Schalter betriebenen Triac, der über eine besondere Ansteuerung am gate nur ganze Perioden lang eingeschaltet war (Periodengruppen-Schalter). Die Heizleistung wird bei konstantem Strom dadurch variiert, daß innerhalb eines Zeitraums, der je nach Ofengröße zwischen ca. 0,1 und 10 sec liegt, der Strom nur eine bestimmte Zeit lang eingeschaltet ist. Bei einem Schaltzeitraum von einer Sekunde sind das minimal 1 Periode und maximal 50 Perioden. Da der Maximalstrom des Ofens eingestellt werden kann, läßt sich die gewünschte Temperatur sehr schnell erreichen, eine Proportionalregelung mit Integralkomponente (PI-Regler) gestattet es, eine geringe Regelschwankung und fast keine bleibende Regelabweichung zu erzielen.

Schaltung

Die der gewünschten Temperatur entsprechende Thermospannung wird als Gleichspannungspegel an einen Eingang eines Differenzverstärkers gelegt (Sollwert), in Reihe mit dem Regelthermoelement, das in der Heizwicklung des Ofens angebracht ist (Istwert).

An den anderen Eingang des Differenzverstärkers wird eine Sägezahnspannung mit der Schaltzeit von ca. 0,5 sec gelegt.
Diese Zeit ist klein gegen die thermische Zeitkonstante des Heizsystems, jedoch lang, verglichen mit einer 50 Hz-Periode. Die Amplitude des Sägezahns bestimmt die Größe des Proportionalbereichs und wird - in Temperaturen umgerechnet - auf ca. 5 bis 20° C eingestellt.
Wie in diesem Proportionalbereich die Leistung variiert wird, geht aus nachstehendem Diagramm hervor:

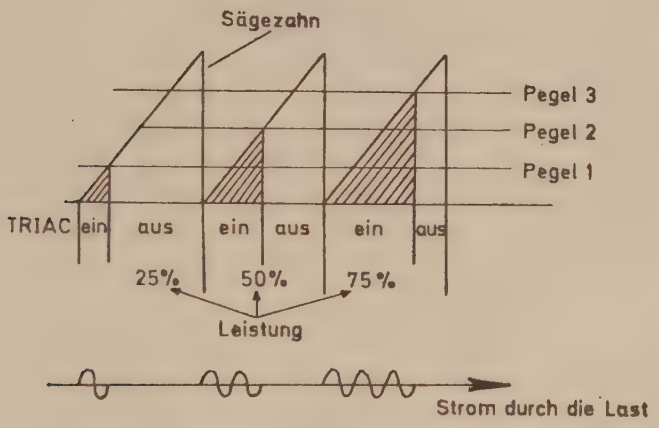


Abb. 9 Leistungsvariation bei Vollwellen-Betrieb

Sollwert, Istwert und Sägezahn werden in zwei Operationsverstärkern, die über eine Gegenkopplung ein PI-Verhalten erzeugen, verstärkt und steuern über einen Thyristor mit Dioden-Netzwerk eine selbsttriggernde Triac-Endstufe an, die nur Vollwellen abgeben kann, die im Nullpunkt geschaltet werden. Damit ist der Betrieb von transformatorischer Last möglich, da durch den Vollwellenbetrieb auch bei kurzen Einschaltzeiten das Entstehen einer den Trafo erhitzenden Gleichstromkomponente verhindert wird, die bei

Halbwellen-Betrieb aufträte (zwei positive Halbwellen bei einer negativen Halbwelle bedeutet 33 % Gleichstromanteil).

Leistungen: Durch Anpassung der Zeitkonstanten der Gegenkopplung des Regelverstärkers an den Ofen, d. h. die Regelstrecke, wurde der aperiodische Grenzfall für die Aufheizkurve eingestellt. Dadurch wurde die Aufheizkorrektur stark verringert. Die Temperaturschwankungen in der Probe konnten auch über längere Zeit auf fast $\pm$ 0,25° C reduziert werden.

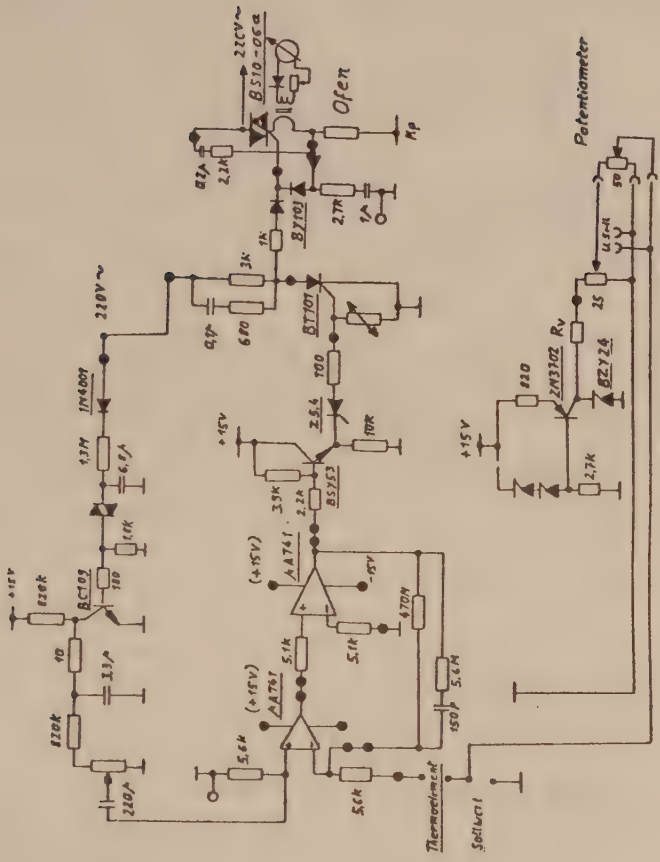


Abb. 10 Schaltbild des entwickelten Reglers (Ausschnitt)

5.4 Zerlegung des Diffusionsprofils

Abdrehen

Das Abdrehen wurde mit der nachstehend beschriebenen Drehbank durchgeführt. Zur Vermeidung von Fehlern durch Oberflächendiffusion wegen außen aufgedampfter Aktivitäten wurde stets zunächst auf einer Länge von 4 mm ein Mantel von etwa $4\sqrt{Dt}$ Stärke abgedreht. Anschließend wurde, durch vorsichtiges Anschnäbeln, die Probenoberfläche als Nullpunkt des Profils gesucht.
Die Schnittdicken wurden so gewählt, daß bei 20 Schnitten die Intensität um etwa 2 Dekaden abgefallen war. Das führte zu Schnittdicken zwischen 30 und 90 µm, bzw. Schnittgewichten zwischen 10 und 30 Milligramm. Der Spanverlust pro Versuch lag mit Sicherheit deutlich unter einem Prozent.
Der benutzte Drehstahl bestand aus hochlegiertem Werkzeugstahl. Die Winkel an der Werkzeugschneide hatten etwa die Werte eines Messing-Schlichtstahls.
Die genauen Angaben lauten:

Freiwinkel: 8°
Keilwinkel: 80°
Spanwinkel: 5°

5.4.1 Die Drehbank

Die vom Verfasser benutzten Proben hatten 8 mm Durchmesser bei etwa 15 mm Länge.
Damit war der Rahmen der mechanischen Anforderungen an eine Drehbank gegeben.
Nachdem vergeblich versucht worden war, eine EMCO "Unimat" Kleindrehbank umzubauen, wurde eine speziell für das Abdrehen radioaktiver Proben vorgesehene Drehbank konstruiert. Die gestellten Anforderungen waren:

1) Gut zentrierte Halterung von zylindrischen Proben
2) Vibrationsfreies Abdrehen von Schichten zwischen 30 und 100 µm
3) Vollständiges Auffangen der Drehspäne, Vermeidung von Schleuderverlusten
4) Minimalfehler beim Einstellen, spielarme Spindelführung.

Der Aufbau der Drehbank und ihre Justierung erfolgte in der mechanischen Werkstatt des Instituts für Metallphysik Göttingen. Benutzte Materialien für die Hauptteile waren:

1) AlMgPb für Drehbankbett und Spindelstock
2) Ms-Bronze für die Spindelhalterung
3) 9S 20 K für Untersupport und Obersupport
4) 9S 20 K für Stahlhalter und Stahlhalter-Aufnahme

Aufbau

Da für das Abdrehen der Mantelfläche von Proben nur etwa 10 mm Weg nötig sind, wurde zur bestmöglichen Führung der Untersupport fast so lang wie die Führungswellen gewählt. Es verblieb ein - ausreichender - Vorschubweg von 20 mm. Gleiches gilt für den Obersupport. Das zweite Charakteristikum der Drehbank ist der angebaute Trichter zum Auffangen der Späne mit den dazugehörigen Langlöchern. Er wurde aus einem dickwandigen Glasrohr zugeschliffen, so daß Probe und Drehstahl beim Drehen gut beobachtet werden konnten.

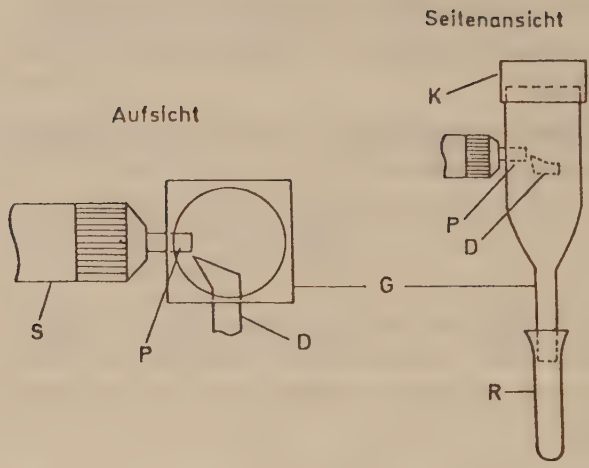


Abb. 11 Auffangtrichter für Späne

S Spannzange mit Halterung
P Probe
D Drehstahl
G Glastrichter
K Kunststoff-Deckel
R Reagenzglas

Durch die glatten Wände ließen sich festhaftende Späne gut abpinseln. Für Probe und Stahl sind 2 Durchführungen vorhanden, wobei diejenige für den Stahl mit Weichgummi abgedichtet ist.
Unter- und Obersupport sind aus Vollmaterial gearbeitet. Die Genauigkeit aller Maße an diesen Teilen beträgt 0,01 mm, die Umschlaggenauigkeit der Kugelbuchsensitze 0,005 mm.
Drehbankbett, Spindelstock und Spindelhalterungen, sowie die Führungswellen-Prismenhalterung des Untersupports wurden mit einer Verschraubungstoleranz von 0,5 mm fixiert. Dann wurden mit Spezialwinkeln Unter- und Obersupport auf 90° justiert, die Winkelabweichung war nicht meßbar.

Funktion

Unter- und Obersupport werden über jeweils 4 Kugelbuchsen auf Längswellen geführt.

Kugelbuchsendurchmesser:

Außen	36 mm	Innen	18 mm beim Obersupport
"	34 mm	"	12 mm beim Untersupport

Wellendurchmesser: 18 mm bzw. 12 mm

Die Wellen sind gehärtet und danach rundgeschliffen mit einer Maßgenauigkeit von $\pm$ 5 μm.
Alle Kugelbuchsen sind staubdicht gekapselt und in eine dicke Wälzlagerfett-Schicht eingebettet.
Unter- und Obersupport werden über Spindeln mit einer Steigung von 0,4 mm/Umdrehung vorgetrieben. Die Kontrolle über den Vorschub bei Unter- und Obersupport erfolgt durch Meßuhren mit 10 μm-Teilung.
Der Antrieb der Spindel erfolgt über Keilriemen durch einen Drehstrommotor mit 180 W Leistung. Der Motor ist auf Spezial-Gummipuffern befestigt, so daß eine Schwingungsübertragung praktisch nicht stattfindet.
Die benutzte Spindel-Drehzahl bei den Silber-Zinn-Legierungen betrug etwa 2000 Umdrehungen pro Minute.

Ergebnisse

Mit der Drehbank ließen sich, bei 8 mm Probendurchmesser und nicht zu weichem Material, problemlos Minimalschnittdicken von 30 μm abnehmen. Die Schwankungen der Schnittdicken betrugen dann im Mittel etwa 5 μm, was aber schon zum Großteil durch die Einstellgenauigkeit bedingt ist. Die Flächen waren glatt, auch bei Schnittdicken von über 100 μm. Planschlageffekte von Probenoberflächen können exakt mit der Drehbank ausgemessen und weitgehend korrigiert werden. Die Verluste an Drehspänen waren unmeßbar klein.
Nachstehend werden Aufsicht und Seitenansicht der entwickelten Drehbank gezeigt:

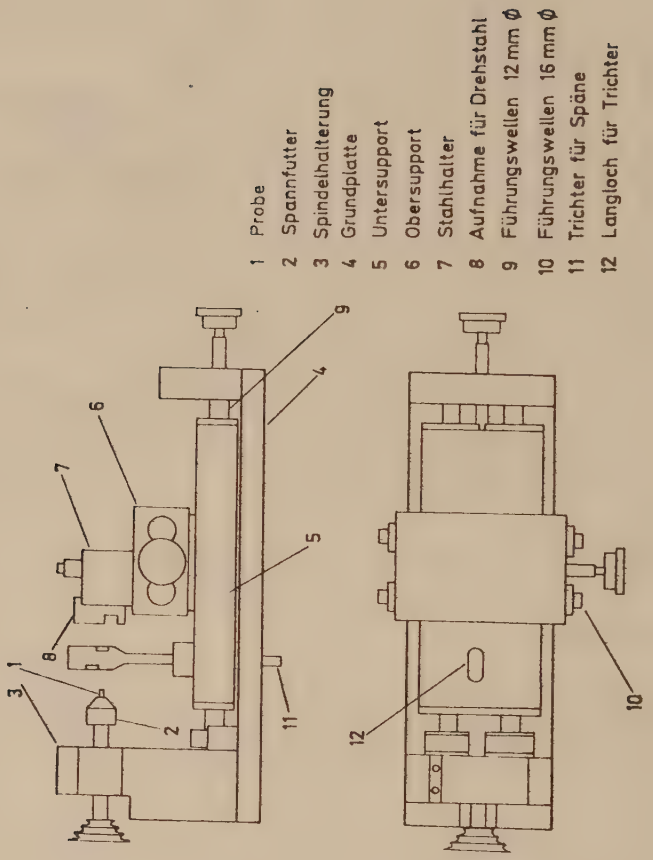


Abb. 12 Aufsicht und Seitenansicht der entwickelten Drehbank

5.5 Bestimmung der spezifischen Aktivitäten der Schnitte

a) Auszählen der Schnitte

Die gewogenen und verschlossenen Gläser wurden im vorher beschriebenen Natriumjodid-Bohrlochkristall ausgezählt. Es wurden Fiolax-Gläser benutzt, die nur wenig Gamma-Strahlung absorbieren. Da das benutzte Präparat zu mehr als 99,9 % radiochemisch rein war, wurde bei der Einstellung des gezählten Spektrums die untere Energieschwelle kurz oberhalb des Photopeaks gelegt. Mit der benutzten Bleiabschirmung, einer Betriebsspannung des Multipliers von 1350 V und einer Integrations- bzw. Differentiationszeitkonstanten von je 2 Mikrosekunden ergab sich ein Nulleffekt von etwa 800 counts pro Minute. Legt man ein minimales Signal-Rauschverhältnis von 1 : 1 zugrunde, muß die Zählrate des ersten Schnittes bei 2 Dekaden Intensitätsabfall 80.000 counts pro Minute betragen. Das wurde bei den meisten Profilen erreicht. Die Konstanz der Zählapparatur wurde zwischendurch mit einem Caesium 137-Eichpräparat geprüft. Die dabei gemessenen Zählraten lagen stets innerhalb der Statistik.

b) Zählapparatur

Die Aktivität der abgedrehten Schichten wurde mit einer Apparatur der Firma Berthold-Friesecke gemessen. Es handelt sich um einen Einkanalanalysator-Meßplatz, dessen Komponenten und Aufbau das folgende Blockschaltbild zeigt:

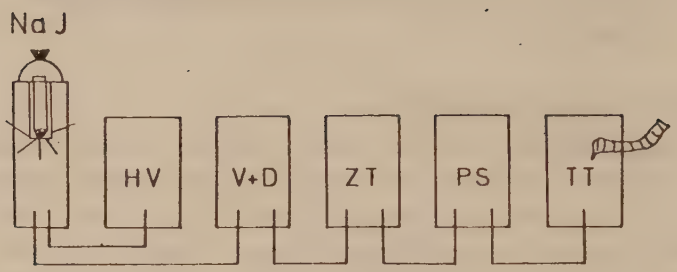


Abb. 13 Blockschaltbild des Meßplatzes

NaJ = Natriumjodid-Bohrlochkristall mit Multiplier
HV = Hochspannung
V/D = Verstärker und Diskriminator
TT = Teletypemaschine
ZT = Zähler und Timer
PS = Parallel-Serien-Wandler

Zu den einzelnen Komponenten ist Folgendes zu sagen:

1) Bohrlochkristall
Es handelt sich um einen 1,5"x1,5" Natriumjodid-Kristall mit einem Bohrloch von 18 mm Durchmesser und 45 mm Tiefe, das mit Edelstahl ausgekleidet ist. Das Auflösungsvermögen beim untersuchten Isotop Zinn 113 betrug 12 %, der Wirkungsgrad etwa 40 %.

2) Die Hochspannung hatte eine Temperaturkonstanz von $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ pro Grad bei einer gemessenen Welligkeit von weniger als 20 Millivolt.

3) Der Verstärker-Diskriminator hatte eine Verstärkungskonstanz und Schwellenstabilitäten von $3 \cdot 10^{-5}$ pro Grad.

4) Der Timer-Scaler hatte neben Nixieröhren-Anzeigen einen BCD-Ausgang, der über einen Parallel-Serienwandler zur Ansteuerung einer Teletypemaschine vom Typ ASR 33 benutzt werden konnte.

5) Die Teletypemaschine vom Typ ASR 33 besaß zur Schonung ihrer Mechanik einen elektronischen Schalter, der nur

bei Signal den Motor startete.
Mit dem Meßplatz konnte auch im Einkanalanalysator-Betrieb gearbeitet werden. Das damit aufgenommene Spektrum zeigte nur die zu erwartenden Linien des Zinn 113 und der Folgeprodukte bei einer Auflösung von 12 % bei 398 KeV.

c) Wiegen und Vermessen der Proben

Wiegen

Die Reagensgläser wurden leer und voll gewogen, die Differenz der Gewichte ergab das Gewicht der Späne. Gewogen wurde mit einer Halb-Mikrowaage der Fa. Sartorius vom Typ 2400.

Vermessen der Probe

Nach dem Abdrehen wurde erneut mit einer Mikrometer-Schraube die Länge der Probe bestimmt, außerdem der Durchmesser des Abdrehstumpfes.
Damit waren alle Größen bestimmt, die für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nötig sind.

6. Auswertung der Messungen

6.1 Benutzte Gleichungen und Hilfsmittel

Die gemessenen Zählraten der einzelnen Schnitte mußten auf das Schnittgewicht normiert werden und ergaben dann die Intensität I.
Die Bestimmung der x-Koordinate erfolgte über die bekannte Dichte ϱ, den Stumpfradius r und die Schnittmasse m:

$$x = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot \varrho}$$

Zur Berechnung der Dichte ϱ wurde die Röntgendichte benutzt. Mit den Werten für die Gitterkonstante a aus Pearson (57), die einen linearen Verlauf der Dichte in Abhängigkeit von der Zulegierung ergeben, wurde eine an die Dichte von reinem Silber angepaßte Gerade errechnet.

Die Auswertung nach dem Diffusionskoeffizienten erfolgte mit der Lösung für das 2. Ficksche Gesetz mit der Randbedingung der dünnen Schicht gemäß Gleichung (4).
Die Bestimmung der Aktivierungsenergie Q und des Frequenzfaktors D_o erfolgte über die Arrhenius-Darstellung

$$D(T) = D_o \exp(-Q/RT) \qquad R \text{ Gaskonstante}$$

Durch Ausgleichsrechnung wird Q als negative Steigung von D(1/T) in halblogarithmischer Darstellung ermittelt. D_o errechnet sich dann für den Abszissenwert 0.
Das Ausgleichsprogramm lieferte auch gleichzeitig die Fehlergrenzen, die in den Abbildungen 21 und 22 als Fehlerbalken eingezeichnet sind.
Durchgeführt wurden die Rechnungen, zu denen auch die im Anhang gezeigten Plots gehören, auf der UNIVAC-Rechenanlage des Rechenzentrums Göttingen.

Die Polynom-Anpassung 3. Grades für $D(c_{At})$ wurde ebenfalls auf dieser Rechenanlage durchgeführt.

6.2. Fehlerrechnung

a) Systematische Fehler

Beim Standard-Schichtenteilungsverfahren treten neben Fehlern durch unebene Probenoberfläche und Verdampfungseinfluß vornehmlich 2 systematische Fehler auf, die von M. Jurisch (in 53) sorgfältig beschrieben werden:

1. Fehler durch endliche Präparatschichtdicke

   Bei galvanischer Abscheidung muß stets eine gewisse Konzentration des abzuscheidenden Stoffes vorhanden sein. Dies bedingte beim Verfasser eine Präparat-Schichtdicke h von etwa 0,5 µm. Nach (53) soll $h < 0{,}2\sqrt{Dt}$ sein, damit $\Delta D/D < 1\ \%$ bleibt. Da $\sqrt{Dt}$ minimal 140 µm betrug, kann dieser Fehler vernachlässigt werden.

2. Fehler durch endliche Schnittdicke

   Die Minimalschnitt-Dicke der Drehbank beträgt etwa 30 µm. Um ein Profil in etwa 20 Schnitte zu zerlegen, mußten Schnittdicken bis 70 µm gewählt werden. Nach (53) soll $\Delta x < 0{,}3\sqrt{Dt}$ sein, damit $\Delta D/D < 1\ \%$ bleibt. Diese Bedingung wurde also auch eingehalten.

b) Experimentelle Fehler

Die Auswertungs-Gleichung für den Diffusionskoeffizienten

$$\frac{\partial \ln c}{\partial x^2} = -\frac{1}{4\,Dt} \qquad \text{(siehe Gleichung (4))}$$

mit

$$\Delta x = \frac{m}{r^2 \pi \varrho}$$

m = Schnittmasse
ϱ = Legierungsdichte
r = Probenradius
Δx = Schnittdicke
t = Glühzeit
c = tracer-Konzentration

zeigt, daß

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta t}{t} + 2\,\frac{\Delta(\Delta x)}{\Delta x} + \frac{\Delta c}{c} \qquad (30)$$

ist.

$\frac{\Delta t}{t}$ Bei Glühzeiten von mindestens 3000 min und graphischen Aufheizzeit-Korrekturen mit $\Delta t \leq 5$ min ist dieser Fehler $< 0{,}2$ %.

$\frac{\Delta c}{c}$ Hier treten vornehmlich die statistischen Fehler der Zählraten und der Fehler bei der Bestimmung der Steigung des Diffusionsprofils auf. Da stets 10^5 counts pro Schnitt gezählt wurden, beträgt der statistische Fehler 0,3 %, zuzüglich Untergrundsfehler etwa 0,5 %. Der Steigungsfehler betrug im Mittel 1 %. Damit ist $\Delta c/c < 1{,}5$ %.

$$\frac{\Delta(\Delta x)}{\Delta x} = \frac{\Delta m}{m} + 2\,\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta \varrho}{\varrho}$$

Die Homogenität der Legierungen wurde mit der Mikrosonde kontrolliert. Danach war $\Delta\varrho/\varrho < 0{,}2$ %. Der mittlere Probenradius r liegt bei 3 mm = 3000 μm. Er wurde jeweils 10 mal mit der Mikrometerschraube bestimmt und dann gemittelt. Δr betrug etwa 5 μm und damit war

$$\frac{\Delta r}{r} < 0{,}2\ \%$$

$\frac{\Delta m}{m}$ Typische Schnittgewichte waren 20 mg. Die Absolutgenauigkeit der Halbmikrowaage betrug 10 Mikrogramm. Nullpunktfehler und Differenzwägung ergaben ein Δ m von etwa 0,05 mg,

somit ist $$\frac{\Delta m}{m} < \frac{0{,}05}{20} = 0{,}3\ \%$$

Damit beträgt $$\frac{\Delta (\Delta x)}{x} < 0{,}9\ \%$$

Der Maximalfehler der Diffusionskoeffizienten beträgt also

$$\frac{\Delta D}{D} < 3{,}5\ \%$$

(bei einem isothermen Probensatz)

$\frac{\Delta T}{T}$ Rechnet man noch einen Temperaturfehler von

$$\frac{\Delta T}{T} \text{ von } \frac{1}{1000}$$

ein, so beträgt der Gesamtfehler

$$\frac{\Delta D}{D} < 5{,}5\ \%$$

7. Ergebnisse der Fremddiffusionsmessungen

Nachstehend sind die erzielten Meßergebnisse wiedergegeben. Sie umfassen die 7 bei 6 verschiedenen Temperaturen bestimmten Meßreihen von jeweils im Mittel 6 Proben verschiedener Konzentration.
Der untersuchte Temperaturbereich war so groß gewählt worden, daß die Diffusionskoeffizienten sich um jeweils 1 1/2 Dekaden änderten.
Dies war nötig für die gewünschte Bestimmung der Aktivierungsenergien.
Die übliche Arrhenius-Auftragung (Abb. 20) läßt keine systematischen Abweichungen erkennen (siehe Einleitung), sie wurde daher nicht modifiziert.

Versuch 1+2 c [At%]	0	1,68	3,31	4,28	5,33	5,60	8,02	9,72	10,34	T=978K ≙ 705°C
DK·10^{10} [cm^2/sec]	4,10	4,44	5,30	6,35	7,10	7,52	10,94	16,92	18,60	
Versuch 3 c [At%]	0	0,49	1,52	3,18	6,26	7,25				T=1051K ≙ 778°C
DK·10^{9} [cm^2/sec]	1,58	1,65	1,80	2,16	3,79	4,49				
Versuch 4 c [At%]	0	0,75	1,76	2,67	4,09	4,98	5,71			T=1106K ≙ 833°C
DK·10^{9} [cm^2/sec]	4,11	4,28	4,86	5,18	6,16	7,55	8,10			
Versuch 5 c [At%]	0	1,0	2,01	3,65	5,79	7,90	10,20			T=922K ≙ 649°C
DK·10^{10} [cm^2/sec]	1,13	1,17	1,27	1,58	2,37	3,40	5,59			
Versuch 6 c [At%]	0	1,70	3,50	5,55	6,92	9,90				T=1028K ≙ 755°C
DK·10^{9} [cm^2/sec]	1,15	1,23	1,49	2,01	2,71	4,80				
Versuch 7 c [At%]	0	1,21	4,25	6,33	7,88	9,56				T=948K ≙ 675°C
DK·10^{10} [cm^2/sec]	1,91	2,22	3,25	4,77	6,82	9,63				

Tabelle der Versuchsergebnisse

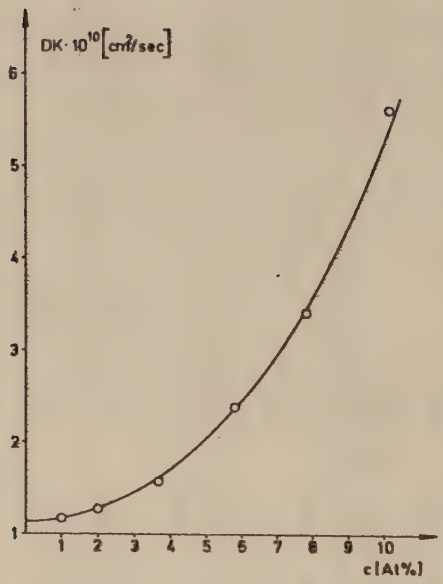


Abb. 14
Fremddiffusions-Koeffizienten
Versuch 5 T = 922 K

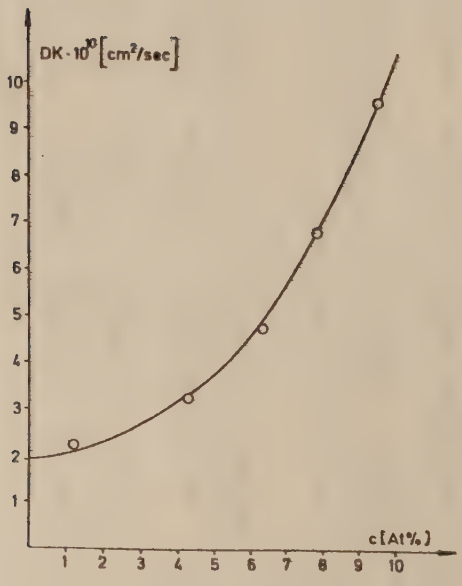


Abb. 15
Fremddiffusions-Koeffizienten
Versuch 7 T = 948 K

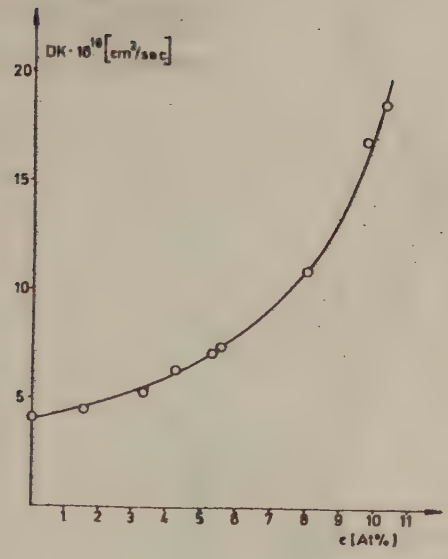


Abb. 16
Fremddiffusions-
Koeffizienten
Versuche 1+2 T = 978 K

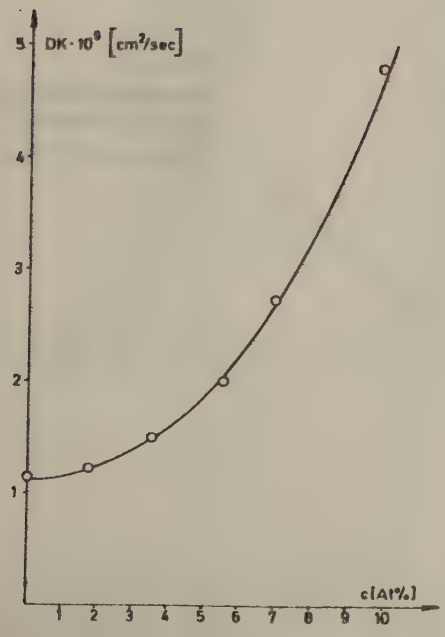


Abb. 17
Fremddiffusions-
Koeffizienten
Versuch 6 T = 1028 K

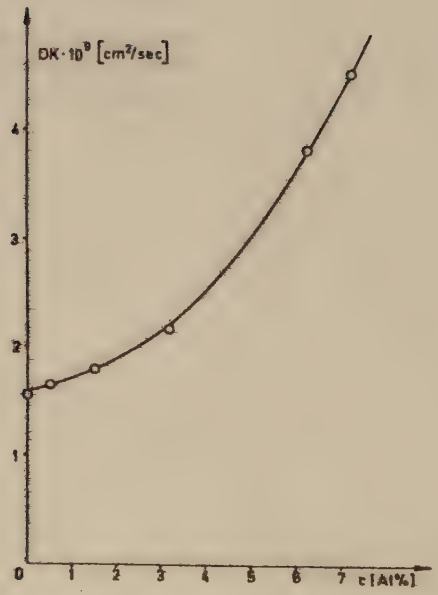


Abb. 18
Fremddiffusions-Koeffizienten
Versuch 3 T = 1051 K

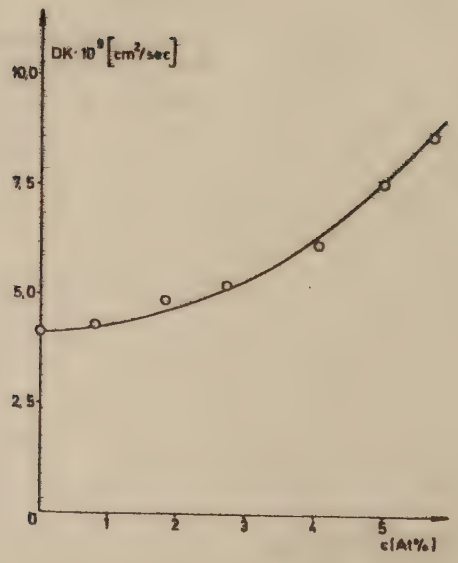


Abb. 19
Fremddiffusions-Koeffizienten
Versuch 4 T = 1106 K

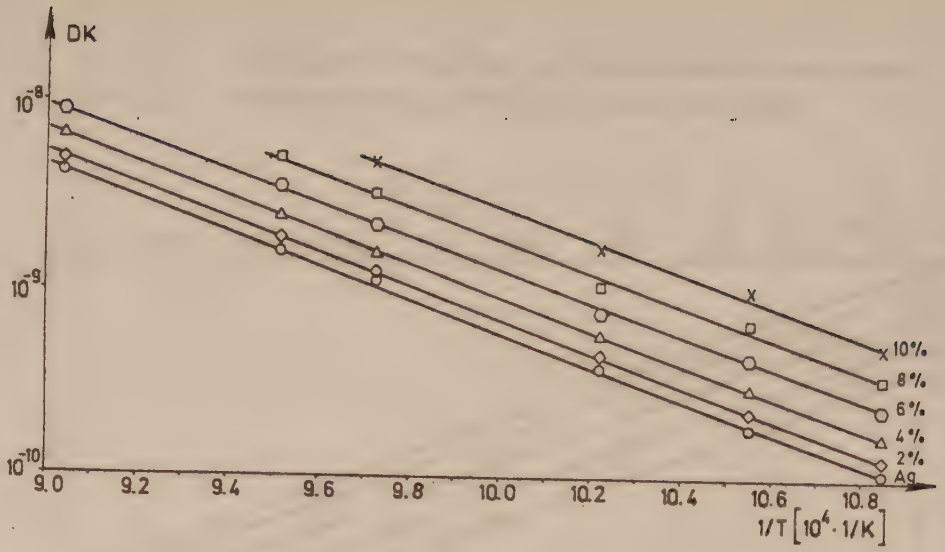


Abb. 20 a Arrhenius-Auftragung der gemessenen DKs
(die Werte sind der Polynom-Anpassung entnommen)

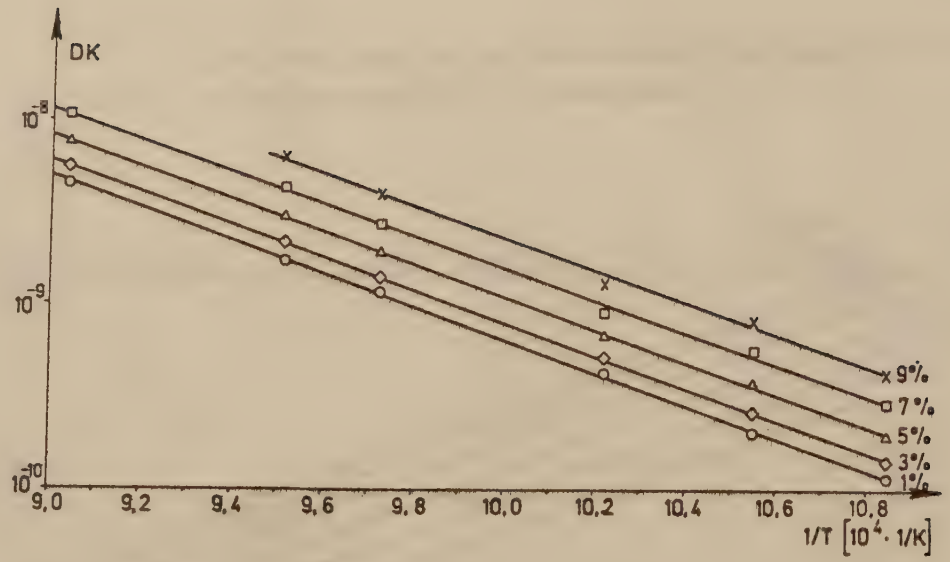


Abb. 20 b Arrhenius-Auftragung der gemessenen DKs
(die Werte sind der Polynom-Anpassung entnommen)

Aktivierungsenergien und Präexponentielle Faktoren in Silber-Zinn-Legierungen

c [At %]	Q [kcal/Mol]	Fehler von Q (±)	D_o [cm^2/sec]	Fehler von D_o (±)
0	40,10	0,75	0,35	0,16
1	40,12	0,61	0,38	0,19
2	40,01	0,4	0,39	0,17
3	40,06	0,64	0,45	0,21
4	40,24	0,72	0,59	0,29
5	39,99	0,6	0,61	0,25
6	39,74	0,83	0,6	0,37
7	39,62	1,25	0,72	0,61
8	39,25	1,5	0,72	0,76
9	39,47	1,66	0,98	1,3
10	38,35	1,97	0,97	2,8

8. Diskussion der Ergebnisse

8.1 Diskussion des Verlaufs von Q und D_o

D_o Der präexponentielle Faktor D_o steigt von 0,354 bei unendlicher Verdünnung auf 0,965 bei 10 At% an. Der Wert von D_o bei unendlicher Verdünnung stimmt mit den Werten von Tomizuka (55) und Kaigorodov (58), wenn man die naturgemäß großen Fehler bei Messungen von D_o bedenkt, ziemlich gut überein; weniger gut mit dem Wert von Giesen (11):

Tomizuka:	0,25 $[cm^2/s]$	Kaigorodov:	0,472 $[cm^2/s]$
Verfasser:	0,354 $[cm^2/s]$	Giesen:	0,57 $[cm^2/s]$

Für die Abhängigkeit von D_o von der Zulegierung gibt es als Vergleichswerte nur die Messungen von Giesen, der D_o indirekt über Messungen der chemischen Diffusion bestimmte. Diese zeigen einen unverständlich starken Abfall von D_o = 0,57 $[cm^2/s]$ bei unendlicher Verdünnung auf 0,018 $[cm^2/s]$ bei nur 5 At% Zulegierung, der vermutlich auf Fehler im thermodynamischen Faktor zurückgeht.

Q Die gemessenen Werte für die Aktivierungsenergie zeigen im Bereich von 0 bis etwa 5 At% einen geringen, danach einen starken Rückgang. Beträgt die Aktivierungsenergie bei unendlicher Verdünnung 40,1 [kcal/Mol], so ist sie bei 10 At% auf 38,4 [kcal/Mol] zurückgegangen. Vergleicht man die Werte bei unendlicher Verdünnung mit denen anderer Autoren, so ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei D_o:

Tomizuka:	39,30 [kcal/Mol]	Kaigorodov:	40,85 [kcal/Mol]
Verfasser:	40,10 [kcal/Mol]	Giesen:	41,60 [kcal/Mol]

Vergleich mit der Selbstdiffusion: Nach Le Claire (3) sollte die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie der Silber-Selbstdiffusion und der Fremddiffusion

von Zinn in Silber 4,65 [kcal/Mol] betragen.
Die Literaturwerte für Q_o liegen bei 45,0 [kcal/Mol] (Mittelwert von Literaturwerten aus (8)), die vom Verfasser gemessene Aktivierungsenergie bei unendlicher Verdünnung beträgt 40,1 [kcal/Mol].
Die Differenz von 4,9 [kcal/Mol] steht in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von Le Claire.

8.2 Vergleich von $Q(c_{At})$ mit Literaturdaten

In der o. a. Arbeit gibt Giesen auch errechnete Aktivierungsenergien an. Diese gehen, ziemlich linear, von 41,6 [kcal/Mol] bei unendlicher Verdünnung auf 33,4 [kcal/Mol] bei nur 5 At% zurück. Dieser enorme Rückgang von Q kompensiert zwar den o. a. starken Rückgang von D_o, dürfte aber von den gleichen Fehlerquellen beeinflußt sein wie dieser.

8.3 Qualitativer Vergleich von $D_o(c_{At})$ und $Q(c_{At})$ mit der Theorie von Lazarus

$D_o(c_{At})$ Nach Lazarus (4) sollte D_o näherungsweise linear mit der Zulegierung sinken. Die Änderung sollte nur geringfügig sein, etwa 2 % Rückgang von D_o bei 10 At% Zulegierung.
Diese Voraussage wird in Silber-Zinn nicht bestätigt, ebensowenig wie schon vorher in den vergleichbaren α-Mischkristallen von Silber-Cadmium und Silber-Indium (59).

$Q(c_{At})$ Da die Änderung von D_o mit der Legierungskonzentration nach Lazarus nur minimal ausfällt, sollte praktisch die gesamte Änderung des Diffusionskoeffizienten durch Änderung der Aktivierungsenergie verursacht werden.
Die relative Änderung des Diffusionskoeffizienten ist nach Lazarus durch Gleichung (28) gegeben. Aus ihr folgt, mit Werten von Schoen (59), ein schwach expo-

nentieller Rückgang der Aktivierungsenergie mit der Zulegierung, der sich bis 10 At% linearisieren läßt. Für das Silber-Zinn-System müßte der Rückgang grob geschätzt 350 [cal/At%], d. h. 3,5 [kcal/Mol] bei 10 At% betragen. Der gemessene Rückgang ist geringer, er beträgt 1,8 [kcal/Mol].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in den 3 Systemen AgSn, AgIn und AgCd die Voraussagen von Lazarus der Tendenz nach nur bedingt bestätigt werden. Richtig ist aber die qualitativ vorhergesagte Abhängigkeit von der Überschußladung, wie die Reihenfolge der Kurven zeigt.

Eine Zusammenstellung der diskutierten Werte von D_o und Q in den Systemen AgCd, AgIn und AgSn zeigen die folgenden Abbildungen:

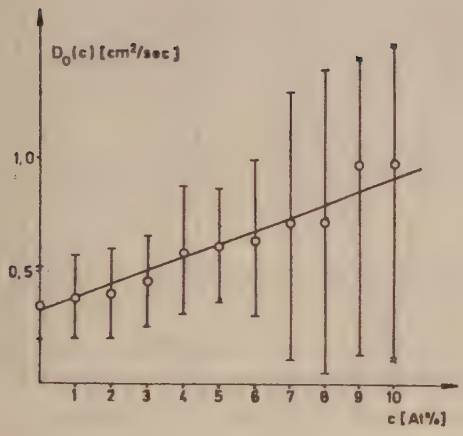


Abb. 21

Der präexponentielle Faktor D_0 als Funktion der Legierungskonzentration (System Silber-Zinn)

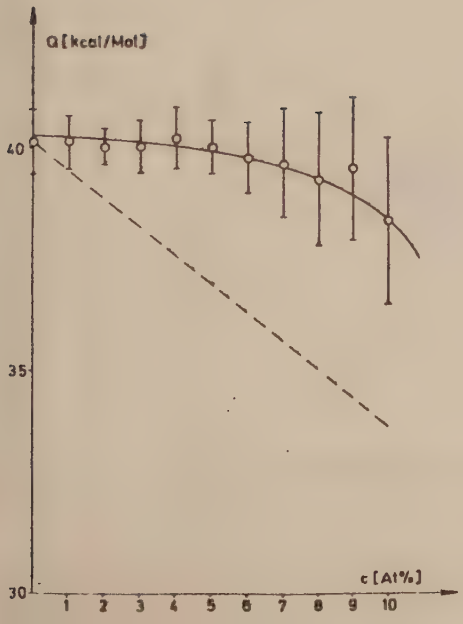
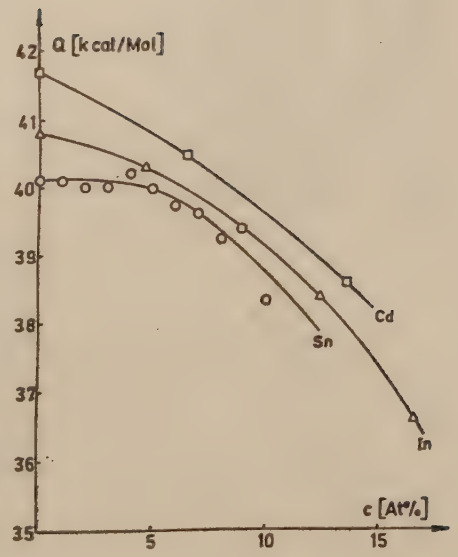


Abb. 22

Die Aktivierungsenergie Q der Diffusion in Abhängigkeit von der Legierungskonzentration. Gestrichelt der Verlauf nach der empirischen Regel von van Liempt (60) (System Silber-Zinn)



b. 23 Aktivierungsenergie Q in den Systemen AgSn, AgIn und AgCd (AgIn und AgCd aus (59))

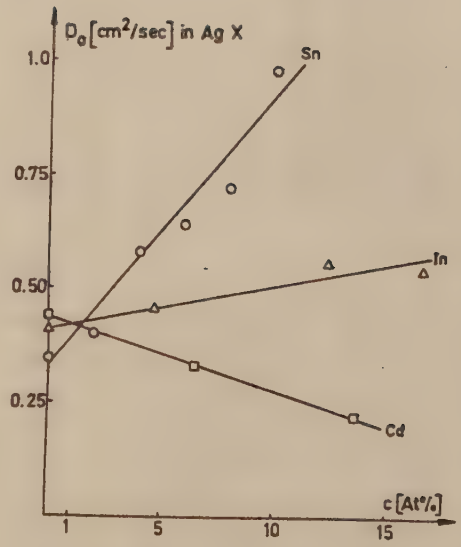


Abb. 24 Frequenzfaktor D_o in den Systemen AgSn, AgIn und AgCd (AgIn und AgCd aus (59))

8.4 Diskussion der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Zinn-Zulegierung

a) Qualitative Beschreibung

Der Verlauf des Diffusionskoeffizienten D_B^{AB} zeigt, unabhängig von der Temperatur, einen kräftigen Anstieg mit der Konzentration der Legierung. Bei 10 At% ist er gut viermal so groß wie bei unendlicher Verdünnung. Während er bei kleinen Konzentrationen zunächst nur langsam ansteigt, nimmt er von 5 bis 6 At% an stark zu.

Dieser ungleichmäßige Verlauf wird in der doppeltlogarithmischen Auftragung besonders deutlich. Diese läßt erkennen, daß sich der Verlauf in drei Bereiche gliedert, in denen nacheinander linearer-, quadratischer- und kubischer Anteil dominieren (siehe Abb. 26). Am Beispiel der Versuche 1 und 2, die bei 705°C durchgeführt wurden und den größten Konzentrationsbereich umfassen, sei dies illustriert:

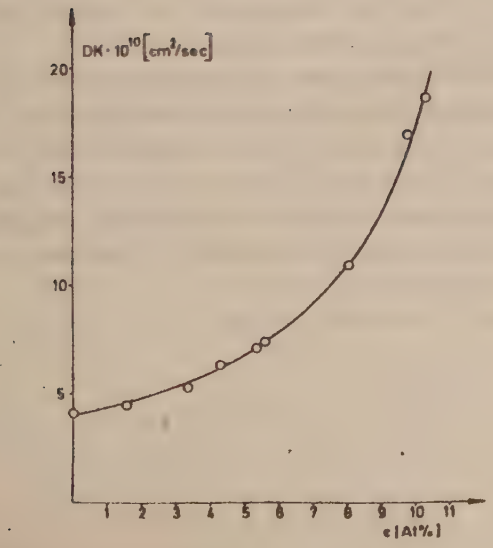


Abb. 25
Versuche 1+2
Fremddiffusionskoeffizienten in linearer Auftragung

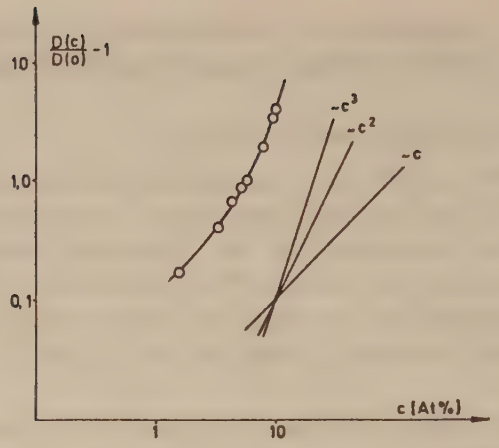


Abb. 26 Versuche 1+2
Doppelt-logarithmische Auftragung $\frac{D(c)}{D(o)} - 1$

Der lineare Bereich erstreckt sich etwa bis 4 At%, während der quadratische Bereich bei etwa 4 At% einsetzt. Der kubische Bereich beginnt bei etwa 8 At%.

b) Vergleich mit Lazarus-Theorie

Nach Lazarus müßte sich für den Diffusionskoeffizienten ein fast linearer Anstieg mit der Legierungskonzentration ergeben, der sich erst bei Konzentrationen von etwa 5 At% an abschwächt.
Das ist im Silber-Zinn-System offensichtlich nicht der Fall. Die gleiche Nichtübereinstimmung zeigen die Messungen mit den in der Periode vorangehenden Elementen in AgCd und AgIn von Schoen (59), außerdem die Messungen in dem vom Periodensystem her analogen System Kupfer-Germanium, die Schlett (14) durchgeführt hat.

8.5 Deutung des Verlaufs $D_B^{AB}(c_B)$ mit Hilfe von Fremdatom-Leerstelle-Komplexen

Eine Erklärung des Verlaufs des Fremd-DK in Legierungen muß bei der gesicherten Erkenntnis ansetzen, daß die Diffusion in kubisch-flächenzentrierten Metallen über Leerstellen erfolgt und nach dem Fall der unendlichen Verdünnung aufzeigen, was sich mit zunehmender Legierungs-Konzentration für die Leerstellendiffusion ändert. Nach Lomer (61) gilt für kleine Konzentrationen N_B des Zusatzmetalls für die Konzentration c_o der freien, nicht in Komplexen gebundenen Leerstellen:

$$\frac{c_o\,(N_B)}{c_o\,(0)} = 1 - 12\,N_B \qquad (31)$$

Wie Schlett (14) in seinem Modell für die Fremddiffusion zeigt, muß damit $D_B(N_B)$ bei kleineren Konzentrationen linear ansteigen. Dies geschieht im System Silber-Zinn bis zu etwa 4 At% Zinn-Gehalt.
Nun sind höhere Komplexe statistisch bereits in verdünnten Legierungen möglich und der gemessene Verlauf $D_B(N_B)$ deutet auf ein Auftreten verschiedener Komplextypen als Träger der Diffusion in bestimmten Konzentrationsbereichen hin.
Die Zusammenhänge zwischen Leerstellen-Konzentration und Komplex-Anteilen werden nachstehend in Anlehnung an Untersuchungen von Sander (15) dargestellt.

Die Gesamtkonzentration der Leerstellen setzt sich zusammen aus der Konzentration der ungebundenen Leerstellen c_{vo} und der Konzentration c_{ki} der in Komplexen mit i Fremdatomen gebundenen Leerstellen

$$c_{vges} = c_{vo} + \sum_{i=1}^{12} c_{ki} \qquad (32)$$

Entscheidend für die Diffusion ist die Verteilung der Komplex-Typen bei einer bestimmten Legierungskonzentration. Die Konzentration c_{ki} des Komplexes vom Typ i ist als dynamisches Gleichgewicht mithilfe des Massenwirkungsgesetzes berechenbar und beträgt nach Flynn (62)

$$\frac{c_o \cdot c_{B\ ungeb}}{c_{ki}} = \frac{1}{\beta_i} \exp\left(-\frac{G_{bi}}{RT}\right) \qquad (33)$$

$c_{B\ ungeb}$ ist die Konzentration der nicht in Komplexen gebundenen Fremdatome. Da $c_v \ll c_B$ ist, kann statt mit $c_{B\ ungeb}$ auch mit c_B gerechnet werden.
β_i gibt die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der i Fremdatome auf den 12 Nächstennachbarn-Plätzen einer Leerstelle an und beträgt

$$\beta_i = \binom{12}{i} \qquad (34)$$

Die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten beim gleichen Komplextyp werden dadurch berücksichtigt, daß G_{bi}, die Gesamtbindungsenergie des Komplexes i, als Mittelwert angesehen wird.
G_{bi} setzt sich zusammen aus der bindenden Wechselwirkung Leerstelle-Fremdatom und der Abstoßung zwischen verschiedenen Fremdatomen.
Sander (15) hat aus resistometrischen Messungen von CuGe-Legierungen, die er mit Werten aus Positronenvernichtungs-Experimenten kombinierte und über Computer anpaßte, folgende Gesamtbindungsenergien erhalten:

E_{b1}	E_{b2}	E_{b3}	E_{b4}	E_{b5}	E_{b6}
0,14eV	0,23eV	0,32eV	0,41eV	0,35eV	0,31eV

Der zunehmende Einfluß der Abstoßung der Fremdatome untereinander zeigt sich in der Abnahme der Bindungs-

energie vom 5er-Komplex an, was zur Dissoziation solcher Komplexe führt. Sander berechnete mit diesen Werten die Assoziationsgrade α_i für die einzelnen Komplextypen, die den Anteil der in i-Komplexen gebundenen Leerstellen an der Gesamtleerstellen-Konzentration angeben:

$$\alpha_i = \frac{c_{ki}}{c_{vges}} \qquad (35)$$

Die α_i geben damit eine Verteilung der die Diffusion tragenden Komplexe an. In Kupfer-Germanium sieht dies nach Sander folgendermaßen aus:

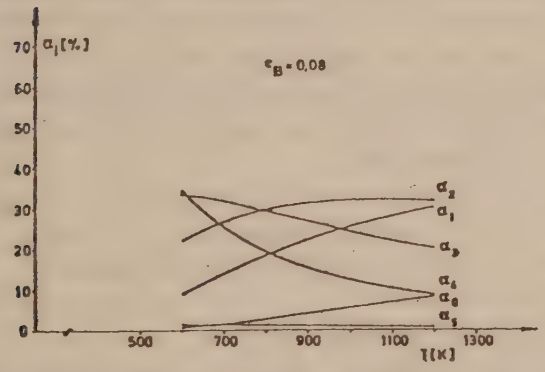


Abb. 27
Temperaturabhängigkeit der Assoziationsgrade α_i in CuGe bei 8 At% (aus (15))

Es ist hierbei deutlich zu sehen, daß der Anteil der 5er- und 6er-Komplexe unbedeutend ist. Außerdem steigt bei hohen Temperaturen durch thermisch bedingte Dissoziation der hohen Komplexe der Einfluß der kleinen Komplexe an.

8.6 Vergleich der Systeme Kupfer-Germanium und Silber-Zinn

Im System Silber-Zinn sind derzeit leider weder Abschätzungen der Wanderungsenthalpien aus Thermotransport-Messungen noch Bindungsenergien der einzelnen Komplex-Typen bekannt. Vom Verfasser hergestellte Legierungen zur Messung der Leerstellen-Bildungsenthalpien in AgSn-Legierungen sind noch nicht quantitativ ausgewertet. Die mit der Positronen-Vernichtungsmethode von Herrn Jank/Jülich freundlicherweise untersuchten Legierungen zeigen aber den gleichen qualitativen Verlauf mit der Konzentration wie CuGe (private Mitteilung), so daß für die α_i prinzipiell und qualitativ das Gleiche gelten müßte wie im besprochenen Fall des CuGe.
Hinzu kommt, daß Silber und Kupfer einerseits und Germanium und Zinn andererseits in der gleichen Gruppe des Periodensystems stehen und daß die Atomradienverhältnisse fast gleich sind.
Da das jeweilige Zusatzmetall in beiden Fällen die Überschußladung +3 besitzt, müßte nach Le Claire (3) analoges Fremddiffusions-Verhalten erwartet werden, was im Verlauf $D_B^{AB}(c_B)$ deutlich erkennbar ist (für CuGe siehe Schlett (14)).
Es wird deshalb angenommen, daß die vorher im Fall des Kupfer-Germaniums gemachten Überlegungen auf das System Silber-Zinn übertragen werden können.

8.7 Potenzansatz für die Fremddiffusion

Geht man von einem Leerstellenmechanismus aus, so läßt sich nach Schlett (14) der Fremd-DK folgendermaßen darstellen:

$$D = \frac{1}{\beta} a_o^2 \cdot f \cdot p \cdot \Gamma \qquad (36)$$

β Koordinationszahl
a_o Gitterkonstante
f^o Korrelationsfaktor
p Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle anzutreffen
Γ Platzwechselfrequenz Leerstelle-Fremdatom

Nimmt man an, daß der Diffusionsstrom aus verschiedenen Komplextypen besteht, dann läßt er sich auch als Summe dieser darstellen:

$$D = \frac{1}{\beta} a_o^2 \sum_i f_i \cdot p_i \cdot \Gamma_i \quad \text{mit } p_i = \frac{c_{ki}}{c_B} \qquad (37)$$

oder

$$D \cdot c_B = \frac{1}{\beta} a_o^2 \sum_i f_i \cdot c_{ki} \cdot \Gamma_i \qquad (38)$$

Mit dem in Gleichung (33) dargestellten Ansatz lassen sich Ausdrücke für die c_{ki} errechnen:

1. 1 Fremdatom und eine Leerstelle

$$\frac{c_o \cdot c_B}{c_{k1}} = \frac{1}{\beta_1} \exp\left(-\frac{G_{\beta 1}}{RT}\right)$$

2. 2 Fremdatome und eine Leerstelle

$$\frac{c_o \cdot c_B^2}{c_{k2}} = \frac{1}{\beta_2} \exp\left(-\frac{G_{\beta 2}}{RT}\right) \qquad (39)$$

3. 3 Fremdatome und eine Leerstelle

$$\frac{c_o \cdot c_B^3}{c_{k3}} = \frac{1}{ß_3} \exp\left(-\frac{G_{ß3}}{RT}\right)$$

etc.

c_{ki} Konzentr. der Kompl. mit i Fremdatomen

$\frac{1}{ß_i}$ geometrischer Faktor, der der mittleren, über die verschiedenen Anordnungen gemittelten Konfigurationsentropie entspricht

$G_{ßi}$ mittl. Gesamtbindungsenergie eines Komplexes i

Die Diffusion verläuft nach diesem Bild in begrenzten Bereichen - bei kfz-Metallen in 12er-Sphären - da nur Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn berücksichtigt werden.
Der Diffusionsstrom läßt sich als Summe reiner Teilströme vom Typ i darstellen, deren Anteile mithilfe des Massenwirkungsgesetzes aus den Größenverhältnissen der $G_{ßi}$ berechnet werden können.

8.8 Normierte Darstellung der Fremd-DKs

Anschließend an die bereits benutzte Darstellung des Fremd-DKs D (c_{At}) als D (c_{At})/D(0)-1 kann auch hier eine Normierung auf unendliche Verdünnung erfolgen, im neuen Bild eine Normierung auf Einer-Komplexe (Leerstelle + 1 FA). Das ergibt mit (38) und (39)

$$\frac{D(c_{At})}{D(0)} - 1 = \frac{ß_2}{ß_1}\cdot\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}\cdot\frac{f_2}{f_1}\exp\left(-\frac{G_{ß2}-G_{ß1}}{RT}\right)\cdot c_B$$

$$+ \frac{ß_3}{ß_1}\cdot\frac{\Gamma_3}{\Gamma_1}\cdot\frac{f_3}{f_1}\exp\left(-\frac{G_{ß4}-G_{ß1}}{RT}\right)\cdot c_B^2 \qquad (40)$$

$$+ \frac{ß_4}{ß_1}\cdot\frac{\Gamma_4}{\Gamma_1}\cdot\frac{f_4}{f_1}\exp\left(-\frac{G_{ß4}-G_{ß1}}{RT}\right)\cdot c_B^3$$

Zu Gleichung (40) ist zu bemerken, daß c_o in der rechten Seite der Gleichung implizit über die Gleichungen (38) und (39) enthalten ist. C_o ist nicht konstant, sondern eine Funktion der Zulegierung c_B.
Die genaue Abhängigkeit ist derzeit noch unbekannt (siehe dazu (14)). Es ist aber wahrscheinlich, daß trotz des Anstiegs von c_v mit der Zulegierung die Konzentration c_o der ungebundenen Leerstellen wegen der stark zunehmenden Komplexbildung sinkt.

Während die B_i/B_1 als geometrische Größen temperaturunabhängig sein sollten, sind die Quotienten

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_1} = \exp\left(\frac{G_{m1} - G_{mi}}{RT}\right) \qquad (41)$$

stark temperaturabhängig, da die Wanderungsenthalpien der verschiedenen Komplextypen verschieden sind.

Auf den folgenden Seiten sind die normierten Darstellungen der Fremd-DKs der durchgeführten Versuche gezeigt:

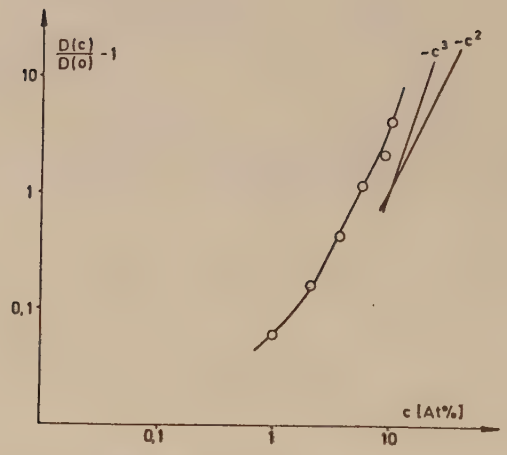


Abb. 28 Normierte Fremd-DKs Versuch 5 T=922K

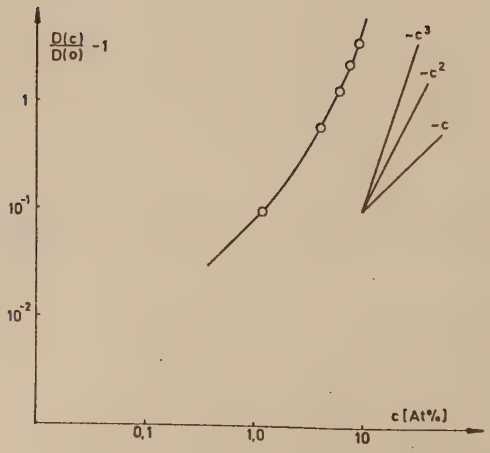


Abb. 29 Normierte Fremd-DKs Versuch 7 T=948K

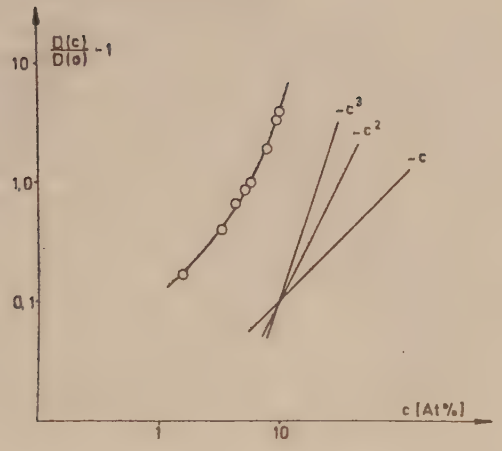


Abb. 30 Normierte Fremd-DKs Versuche 1+2 T=978K

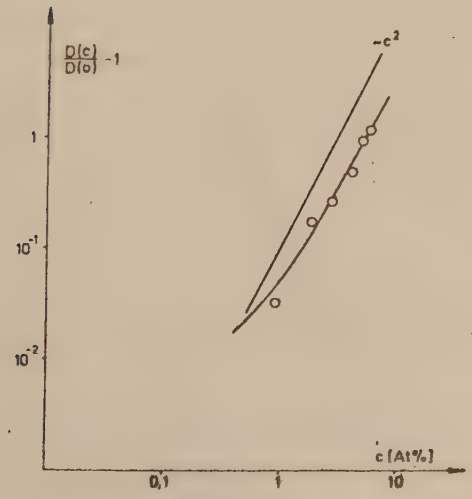


Abb. 31 Normierte Fremd-DKs Versuch 6 T=1028K

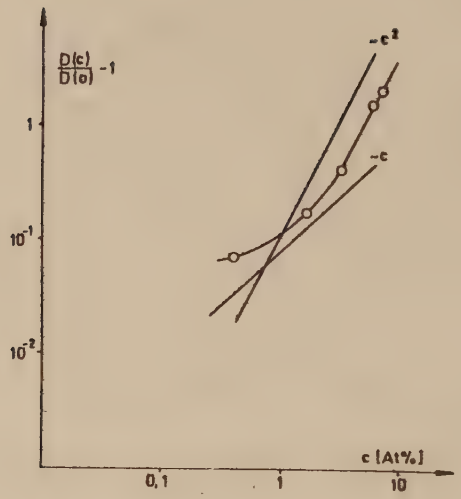


Abb. 32
Normierte Fremd-DKs Versuch 3 T=1051K

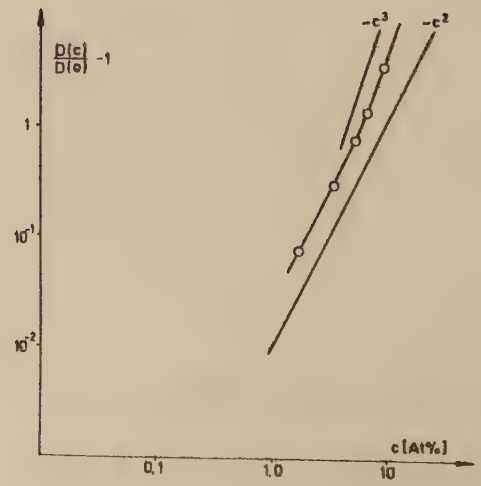


Abb. 33
Normierte Fremd-DKs Versuch 4 T=1106K

8.9

Der quadratische Koeffizient b in den Systemen AgCd, AgIn, AgSn und AgSb

Gang mit der Überschußladung

Bereits bei den Aktivierungsenergien Q und den Frequenzfaktoren D_o wurde eine Systematik mit der Stellung des Legierungsmetalls im Periodensystem (Überschußladung) beobachtet (siehe S. 60). Daher wurde auch bezüglich des Hauptbereichs der Kurve des Fremd-DKs $D(c_{At})$, des quadratischen Bereichs, ein Vergleich der Silbersysteme durchgeführt.
Die Werte für AgIn und AgCd stammen aus der Arbeit von Schoen (59), die für AgSb aus einer Arbeit von Sonder (63). Die extrapolierten Verläufe der quadratischen Bereiche zeigt Abb. 34. Die Koeffizienten wurden bei 680° C bestimmt und betrugen

System	Koeffizient b	Überschußladung
AgCd	62	+ 1
AgIn	232	+ 2
AgSn	352	+ 3
AgSb	625	+ 4

Die Tendenz mit der Überschußladung ist eindeutig und kann mit der steigenden Bindung erklärt werden. Um bei niedriger Überschußladung, z.B. AgCd, den gleichen Wert von D_{norm} zu erreichen, muß die Konzentration c_B viel höher sein als bei hoher Überschußladung.
Ein Mehr an Konzentration c_B scheint den Mangel an Bindung zu ersetzen, jedoch bleibt es eine offene Frage, wie weit die gleichzeitig steigende Leerstellenkonzentration c_v und der Korrelationsbeitrag beteiligt sind. Die doppelt-logarithmische Auftragung der extrapolierten quadratischen Bereiche der 4 Legierungen, aus der die Koeffizienten gewonnen wurden, zeigt die folgende Abbildung:

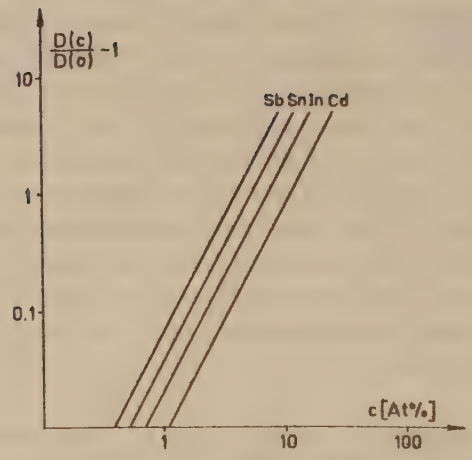


Abb. 34 Doppelt-logarithmische Auftragung der normierten Fremd-DKs in AgCd, AgIn, AgSn und AgSb

8.10 Berechnung von Aktivierungs-Enthalpien

Für alle 6 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche wurde eine Polynomanpassung 3. Grades vorgenommen:

$$\frac{D(c_{At})}{D(0)} - 1 = a \cdot c_{At} + b \cdot c_{At}^2 + c \cdot c_{At}^3 \qquad (42)$$

Hierbei ist a=a(T), b=b(T) und c=c(T).
~~Koeffizientenvergleich zwischen den Gleichungen (40)~~ und (42) ergibt z. B. für b

$$b = \frac{\beta_3}{\beta_1} \cdot \frac{\Gamma_3}{\Gamma_1} \cdot \frac{f_3}{f_1} \exp\left(-\frac{G_{\beta 3} - G_{\beta 1}}{RT}\right) \qquad (43)$$

oder mit (41)

$$b = \frac{\beta_3}{\beta_1} \cdot \frac{f_3}{f_1} \exp\left(-\frac{(G_{\beta 3} - G_{\beta 1}) + (G_{m3} - G_{m1})}{RT}\right) \qquad (44)$$

Entsprechendes errechnet sich für a(T) und c(T).
Unter Vernachlässigung der geringen Temperaturabhängigkeit von f_i/f_1 ergibt die Differentiation von lna, lnb und lnc nach 1/T jeweils die Differenz der Aktivierungsenthalpien zwischen 2er- bzw. 3er- bzw. 4er-Komplex und 1er-Komplex .
Es ergibt sich

G_{21} zu 4,0 kcal/Mol
G_{31} zu 0,8 kcal/Mol
G_{41} zu 6,3 kcal/Mol

Die Werte sind wegen der großen Fehler in a, b und c nur grob, erscheinen jedoch in der Größenordnung realistisch und müßten mit Werten von Messungen der Leerstellenbildungsenthalpie verglichen werden (siehe Anhang).

8.11 Temperaturabhängigkeit der Polynomkoeffizienten

Die durch die beschriebene Anpassung gewonnen 6 Sätze von Koeffizienten a, b und c zeigen eine systematische Temperaturabhängigkeit. Leider sind die Fehler der Koeffizienten so hoch, daß nur vorsichtige Aussagen möglich sind. Während die Streuungen der a(T) keine Aussage erlauben, scheint innerhalb der Fehlergrenzen b in etwa konstant zu bleiben. c sinkt mit steigender Temperatur T.

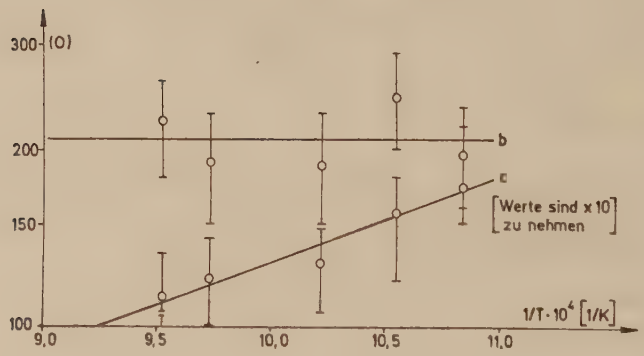


Abb. 35 Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten b (T) und c (T)

Wenn man unter den o. a. Vorbehalten zum Vergleich der Systeme Kupfer-Germanium und Silber-Zinn bedenkt, daß α_3 zum quadratischen Glied b(T) und α_4 zum kubischen Glied c(T) gehört, so ist zumindest eine Übereinstimmung zwischen α_4 und c(T) vorhanden.

Aus dem System CuGe ist bekannt (Schlett, mdl. Mitteilung), daß die Temperaturabhängigkeit der Koef-

fizienten a, b, c dort erheblich geringer ist. Auch zeigt die Aktivierungsenergie Q in CuGe einen deutlich geringeren Rückgang als im System Silber-Zinn. Diese auf verschiedene Temperaturabhängigkeiten der Koeffizienten hinweisenden Tatsachen werden durch die stark unterschiedlich ausgeprägten linearen Bereiche der Fremddiffusionskoeffizienten verstärkt. Während sie in Silber-Zinn etwa 4 % umfassen, betragen sie in Kupfer-Germanium nur etwa 1,5 %. Die niedrigen Komplexe haben im System AgSn offensichtlich eine größere Bedeutung. Durch die vorliegende Arbeit konnte diese Problematik erstmalig klar erkannt werden. Durch zahlreichere Versuche und dichtere Lage der Konzentrationspunkte bei den Messungen von $D(c_{At})$ ließe sich eine bessere Statistik erreichen, um die Fehler in den Polynom-Koeffizienten weiter zu reduzieren, auch müßten die $\alpha_i(T)$ im Silber-Zinn bekannt sein.

8.12 Differenzen der Aktivierungsenergien im quadratischen Bereich

Bildet man den Quotienten zweier quadratischer Terme, z. B. von AgSn und AgCd, so ergibt sich

$$\frac{b(Sn)}{b(Cd)} = \frac{(\beta_3/\beta_1)'(f_3/f_1)' \cdot \exp\left(-\left(\frac{\Delta G_B + \Delta G_m}{RT}\right)'\right) \cdot c_B^2}{(\beta_3/\beta_1)(f_3/f_1) \cdot \exp\left(-\left(\frac{\Delta G_B + \Delta G_m}{RT}\right)\right) \cdot c_B^2} \qquad (45)$$

Mit der Abschätzung, daß $\beta_i \approx \beta_i'$ und $f_i \approx f_i'$ ist, wird (45) zu

$$\frac{b(Sn)}{b(Cd)} = \exp\left(-\frac{\Delta G_B + \Delta G_m}{RT}\right)$$

und beträgt 5,7.

Damit wird

$$G_{Cd} - G_{Sn} = 3{,}28\,[\text{kcal/Mol}]$$
$$G_{In} - G_{Sn} = 0{,}83\,[\text{kcal/Mol}]$$
$$G_{In} - G_{Cd} = 2{,}49\,[\text{kcal/Mol}]$$

Die entropischen Anteile der Aktivierungsenthalpien G_{ij} sind nicht bekannt, jedoch zeigen die Differenzen der entsprechenden Aktivierungsenergien Q_{ij} den gleichen Verlauf:

$$Q_{Cd} - Q_{Sn} = 0{,}9\,[\text{kcal/Mol}]$$
$$Q_{In} - Q_{Sn} = 0{,}2\,[\text{kcal/Mol}]$$
$$Q_{In} - Q_{Cd} = 0{,}6\,[\text{kcal/Mol}]$$

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Darstellung des Fremd-DKs in Abhängigkeit von der Konzentration der Zulegierung mithilfe des Komplex-Modells sehr hilfreich beim Prüfen von Tendenzen war.
Es zeigt, daß im α-Bereich der Silbermischkristalle ein Polynom 3. Grades, das Komplexe mit bis zu 4 Fremdatomen pro Leerstelle berücksichtigt, hinreichend ist.
Falls die entropischen Größen bekannt sind und präzise Messungen von a, b und c in Abhängigkeit von der Temperatur vorliegen, kann man den Ansatz noch besser beurteilen.

8.13 Zusammenhang zwischen D_o und Q

Aus der Auswertung von diffundierten radioaktiven Spaltprodukten in Aluminiumoxid schlägt Fiedler (in(69)) eine Auftragung von $\log D_o$ gegen Q vor. Diese soll folgenden linearen Zusammenhang ergeben und in mehreren Fällen von Selbstdiffusion und Fremddiffusion bestätigt worden sein:

$$\log D_o = \frac{1}{E_o \cdot \ln 10} Q + \log D_o' \qquad (46)$$

Hierbei sind E_o und D_o' Konstanten für Aluminiumoxid. Die Auftragung der Werte des Verfassers ergibt keine Gerade, sondern eine Kurve mit 3 weitgehend linearen Bereichen:

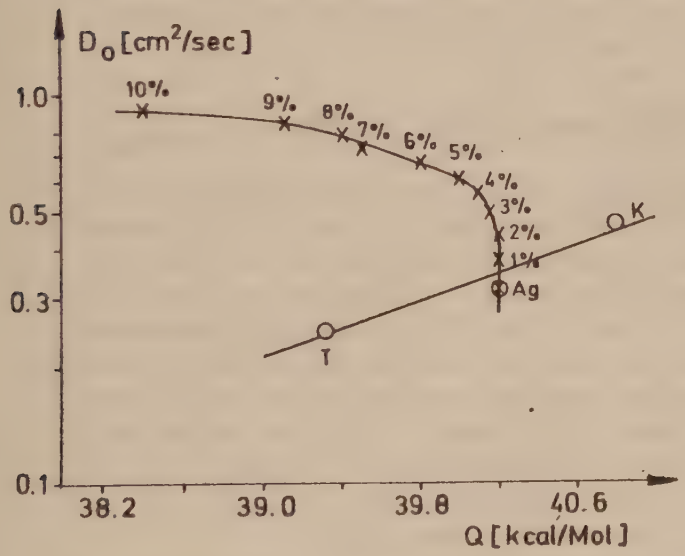


Abb. 36 log D_o gegen Q aufgetragen für AgSn-Legierungen, O bis 10 At%
K, T Werte im reinen Silber von Tomizuka (55) Kaigorodov (58)

Wenn Wertepaare log D_o/Q auf einer Geraden liegen, so kann man mit den Ergebnissen Fiedlers zu der Vermutung kommen, daß bei ihnen der gleiche Diffusionsmechanismus vorliegt. Diese Annahme würde die Aufteilung in 3 Bereiche gut erklären, denn ihre Grenzen entsprechen recht gut denen der Bereiche aus der doppelt-logarithmischen Auftragung von D_{norm} gegen c_{At}:

Bereiche aus log (D_n) gegen c_{At}: 0 bis 2; 4 bis 9; über 9
Bereiche aus log (D_o) gegen Q : 0 bis 2; 4 bis 8; über 9
(Angaben jeweils in At%)

Siehe dazu Abb. 26 und 36.

Dies kann als Erhärtung der Annahme des Vorherrschens von jeweils einem Komplextyp für die Diffusion in einem bestimmten Konzentrationsbereich angesehen werden, was auch aus der sich stark mit der Konzentration ändernden Verteilung der Assoziationsgrade α_i (T) hervorgeht (siehe dazu (15)).

8.14 Zusammenhang zwischen Q und T_m

Empirische Regel Die von van Liempt (60) angegebene Regel für die Matrix-Diffusion, nach der die Aktivierungsenergie proportional zur Schmelztemperatur T_m der Legierung ist, gilt offensichtlich für die Fremddiffusion von Sn in AgSn nicht. Nach dem Phasendiagramm (Abb. 2) müßte die Aktivierungsenergie erheblich stärker sinken. Entsprechende Messungen in AgCd und AgIn von Schoen (59) zeigen die gleiche Unvereinbarkeit sowohl für die Fremddiffusion als auch für die Matrixdiffusion, so daß diese Regel offenbar nur auf Reinmetalle Anwendung finden kann.

8.15 Berechnung der thermodynamischen Faktoren

Die Berechnung der thermodynamischen Faktoren aus den 6 vom Verfasser durchgeführten Versuchsreihen erfolgte mithilfe von chemischen Diffusionskoeffizienten D_{chem} (c), die J. Giesen in seiner Diplom-Arbeit gemessen hat (11).
Ø bestimmt sich nach Gleichung 14 gemäß

$$Ø = \frac{D_{chem}(c)/D_{chem}(O)}{D_{Sn}^{AgSn}(c)/D_{Sn}^{AgSn}(O)} \qquad (47)$$

Die Ergebnisse eines bei 780° C von Giesen durchgeführten Versuchs (Abb. 37) wurden benutzt, um Versuch 3, der bei 778° C stattfand, hinsichtlich des thermodynamischen Faktors auszuwerten. Dabei wird nicht die Ausgleichsgerade von Giesen (Abb. 37), sondern ein, von den Ergebnissen der Fremddiffusion her zu erwartendes, Polynom für die Ablesung der chemischen Diffusionskoeffizienten benutzt.

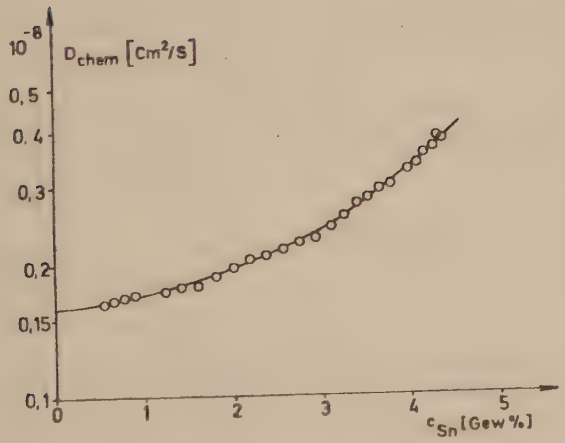


Abb. 37
Chemische Diffusion bei 780° C
(aus (11))
Matano-Auswertung

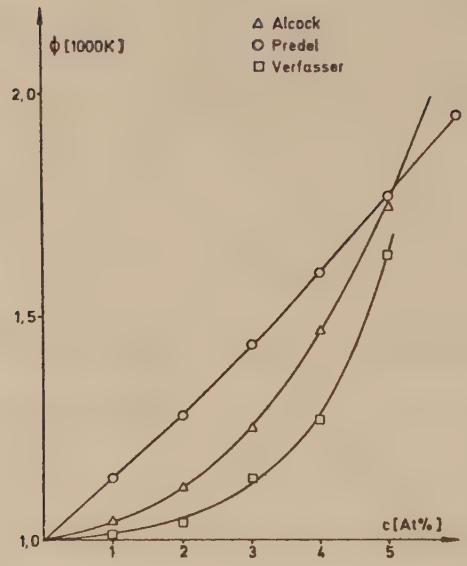


Abb. 38
Ø (1000 K)
Predel (66)
Alcock (35)

Die mit der Polynomanpassung erhaltene Kurve gibt vermutlich den richtigen Verlauf wieder. Sie stimmt in der Tendenz mit derjenigen von Alcock überein, während sie zu den Werten von Predel weniger gut paßt.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Diffusions-Untersuchungen im α-Mischkristall des Silber-Zinn-Systems unternommen. Dabei standen 3 Fragestellungen im Vordergrund:

1) Hängt die Fremddiffusion in Legierungen systematisch von der Stellung des diffundierenden Elements im Periodensystem ab?
2) Läßt sich anhand mehrerer isotherm geglühter Probensätze aus dem Verlauf des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration $D_B^{AB}(B)$ neue Information über den Mechanismus der Fremddiffusion in Legierungen erhalten?
3) Welchen Verlauf mit der Konzentration zeigen mit Hilfe der Tracerdiffusion gewonnene thermodynamische Faktoren?

Die Beantwortung der ersten Frage ergibt sich aus der Beurteilung der Meßergebnisse im Zusammenhang mit denen von Schoen (59) und Sonder (63). Sowohl für den Fall der unendlichen Verdünnung (Abbildungen 23 und 24) als auch für den quadratischen Bereich von D(B) (Abb. 34) ist eine systematische Abhängigkeit von der Überschußladung deutlich sichtbar.
Sie wurde für den Fall der unendlichen Verdünnung von Le Claire (3) vorausgesagt.
Eine vollständige kinetische Deutung für den quadratischen Bereich ist leider noch nicht möglich, jedoch kann die Tendenz mit der Überschußladung mit der steigenden Bindung erklärt werden. Ein Mangel an Bindung wird durch ein Mehr an Konzentration c_B ersetzt, was sich bei der Normierung auf unendliche Verdünnung (Abb. 34) deutlich zeigt.

Die Untersuchungen des Verlaufs D(B) und die dabei gleichzeitig gewonnenen Werte der Aktivierungsenergie Q und des präexponentiellen Faktors D_o brachten mehrere Ergebnisse.
Zu den Verläufen von Q(B) und D_o(B) läßt sich sagen, daß sie mit den Vorhersagen von Lazarus (4) nicht übereinstimmen, der weitgehend konstantes D_o und stärker sinkendes Q vermutet. Diese Nichtübereinstimmung zeigen auch die Messungen von Schoen in AgIn und AgCd (59).
Keine Übereinstimmung ergibt sich auch beim Vergleich mit den indirekt gewonnenen Werten von Giesen (11), außer im Fall der unendlichen Verdünnung.
Die Deutung des Verlaufs D(B) wurde mithilfe eines empirischen "Komplex-Ansatzes" versucht, der auf Hehenkamp, Sander und Schlett zurückgeht. Deren Erfahrungen im System Kupfer-Germanium (13,14,15) wurden aufgrund der Analogie der Systeme AgSn und CuGe übertragen. Obwohl die quantitative Auswertung der Messungen der Leerstellenbildungsenthalpien in AgSn noch aussteht, zeigen auch sie den qualitativ gleichen Verlauf wie in CuGe.
Nach dem Bild des Komplex-Ansatzes verläuft die Diffusion in begrenzten Bereichen - bei kfz-Metallen in 12er-Sphären - da nur Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Die Fremdatome bewegen sich in Komplexen aus einer Leerstelle mit 1 bis 6 Fremdatomen, wobei die Assoziationsgrade darauf hindeuten, daß Komplexe mit mehr als 4 Fremdatomen kaum vorkommen.
D(B) zeigt in der doppelt-logarithmischen Auftragung eine Aufteilung in linearen, quadratischen und kubischen Bereich. Das kann durch die Dominanz von 2er- bzw. 3er- bzw. 4er-Komplexen erklärt werden und stimmt mit den Assoziationsgraden überein.

Die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten a, b und c eines Anpassungspolynoms 3. Grades für D(B) erweist

sich in AgSn als erheblich höher als im System CuGe. Dies stimmt mit dem Befund überein, daß der lineare Bereich von D(B) in AgSn etwa 4 At% beträgt, während er in CuGe nur 1,5 At% beträgt. Die niedrigen Komplexe haben im System AgSn offensichtlich eine grössere Bedeutung.
Zur dritten Fragestellung wurden eigene Messungen mit Werten von Giesen (11) verknüpft. Ein nach dem Komplex-Modell korrigierter Verlauf $D_{chem}(B)$ ergab dann thermodynamische Faktoren Ø (B), die in guter Übereinstimmung stehen mit Werten von Alcock et al. (35)

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit dem "Komplex-Modell" unter Berücksichtigung von Komplexen mit maximal 4 Fremdatomen eine brauchbare Beschreibung der Diffusion im α-Bereich des Silber-Zinn-Mischkristalls möglich war. Falls die entropischen Größen bekannt sind und genauere Angaben über die Temperaturabhängigkeit der Polynomkoeffizienten vorliegen, kann man den Ansatz noch besser beurteilen.

A N H A N G

A 1 Diffusionsprofile von Versuch 5

(willkürlich gewähltes Beispiel)

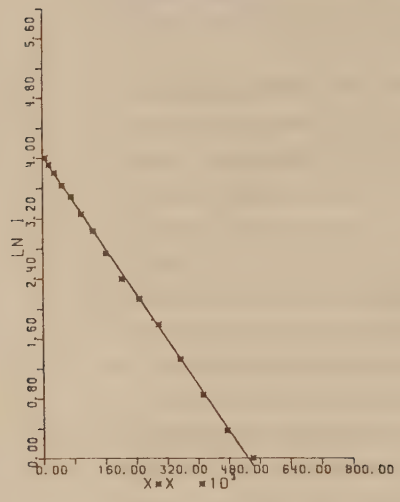


Abb. 39 Profil 1: Ag rein

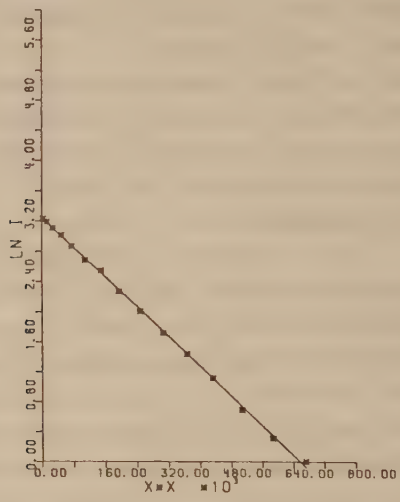


Abb. 40 Profil 2: 1,0At%

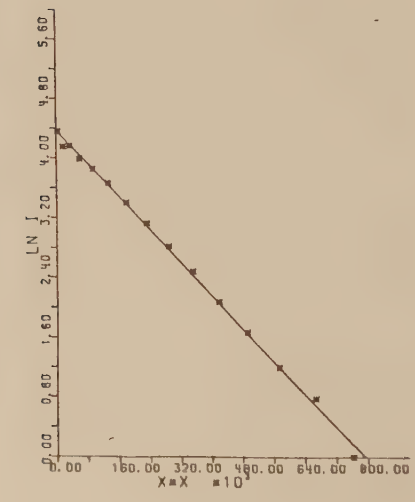


Abb. 41: Profil 3: 2,01 At%

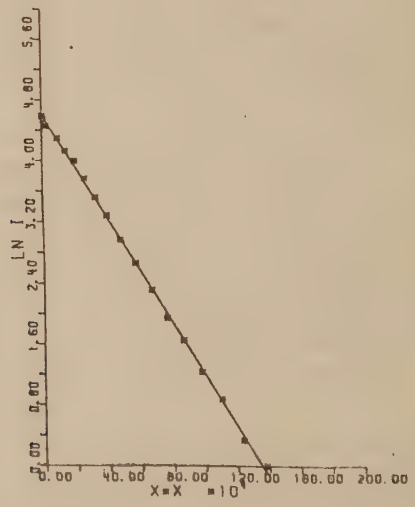


Abb. 42: Profil 4: 3,05 At%

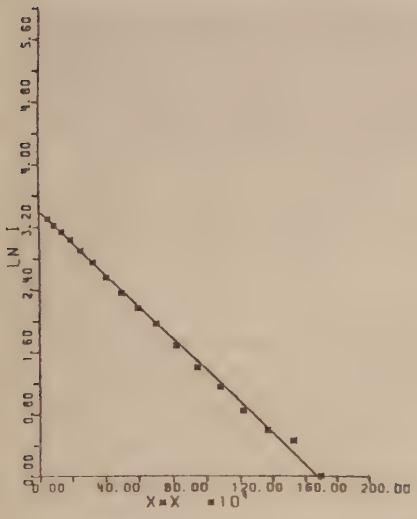


Abb. 43 Profil 5: 5,79 At%

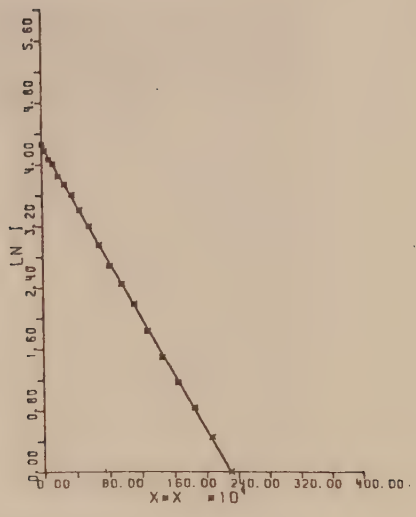


Abb. 44 Profil 6: 7,90 At%

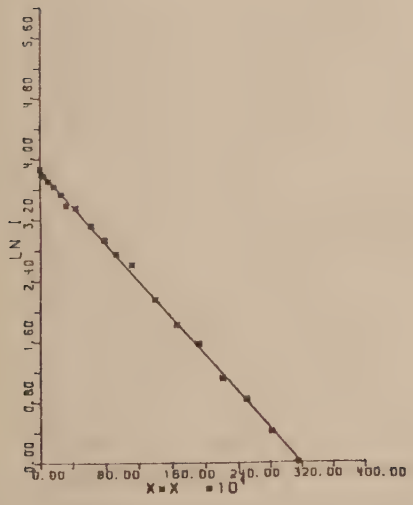


Abb. 45 Profil 7: 10,20 At%

A 2 Messungen der Leerstellen-Bildungsenthalpie

Um die Anteile der verschiedenen Komplextypen an der Fremddiffusion berechnen zu können, muß man die Bindungsenthalpien zwischen Leerstelle und Fremdatomen im jeweiligen Komplextyp kennen. Wenn man die Leerstellenbildungs-Enthalpien für verschiedene Legierungskonzentrationen mißt, lassen sich daraus, wie Sander (15) gezeigt hat, die entsprechenden Rückschlüsse ziehen.

Es wurden deshalb vom Verfasser aus den Legierungen für die Diffusionsuntersuchungen Proben für derartige Messungen angefertigt. Mit diesen Proben wurden von R. Jank im Institut für Festkörperphysik in Jülich Messungen der Leerstellen-Bildungsenthalpie vorgenommen.
Das benutzte Verfahren war die "Methode der Positronenvernichtung". (R. Jank, (64)). Hierbei wird die stark erhöhte Trappingwahrscheinlichkeit von Positronen an Leerstellen als Meßgröße genommen. Obwohl der Einfluß der Umgebung (Matrixatome bzw. Fremdatome) auf die trappende Leerstelle noch nicht endgültig geklärt ist, zeigen die Messungen von Jank, daß dieses Verfahren auch bei größeren Legierungskonzentrationen anwendbar ist, wo die Leerstelle in höheren Komplexen eingeschlossen ist.
Obgleich die Computer-Auswertung noch aussteht, ergaben die Messungen den qualitativ gleichen Verlauf der Leerstellen-Bildungsenthalpie mit der Konzentration wie in Kupfer-Germanium (14, 64). Es kann daher auch angenommen werden, daß die Bindungsenergie vom Einerkomplex zum Viererkomplex ansteigt, um danach wieder wegen der gegenseitigen Abstoßung der Fremdatome zu sinken. Auch müßten die Assoziationsgrade für 5er- und 6er-Komplexe damit so klein sein, daß sie für die Diffusion keinen nennenswerten Beitrag leisten können. (siehe dazu auch Abb. 27)

Das würde auch mit der guten Anpassung des Polynoms 3. Grades für die normierten Fremd-DKs (Abb. 26) in Einklang stehen, die nur Komplexe mit maximal 4 Fremdatomen (kubisches Glied) benutzt.

A 3 Messungen zum Isotopie-Effekt

Dem Verfasser war es leider nicht möglich, die Arbeiten am Isotopie-Effekt zu einem konkreten Abschluß zu bringen. Da aber die wichtigsten Vorbereitungen dazu bereits abgeschlossen waren, sollen sie auch für eventuelle Nachfolger kurz skizziert werden. Der Isotopie-Effekt E ist proportional zur Quadratwurzel des Masseverhältnisses m_A/m_B der beiden diffundierenden Isotope , daher muß dieses möglichst groß sein (67). Ein Wert von etwa 10 % Massendifferenz liegt an der unteren Grenze des meßtechnisch auswertbaren. Neben dieser Grundbedingung für die Wahl des Isotopenpaares müssen zwei weitere Bedingungen erfüllt sein:

b) Die Spektren der Isotope bzw. deren Tochtersubstanzen müssen eindeutig separierbar sein.

c) Absorptions- bzw. Halbwertzeitkorrektur dürfen nur Fehler im Promille-Bereich bedingen.

Alle drei Bedingungen werden von dem Isotopen-Paar Zinn 113/Zinn 123 erfüllt:

a) Das Massenverhältnis m_A/M_B beträgt 1,088.

b) Die Spektren sind - im Prinzip - optimal diskriminierbar, da Zinn 113 ein reiner Gamma-Strahler und Zinn 123 praktisch ein reiner Beta-Strahler mit E_{max} = 1,42 MeV ist.

c) Die Halbwertzeit von Zinn 123 beträgt 125 Tage und macht damit eine Korrektur praktisch überflüssig, zumal die HWZ von Zinn 113 115 Tage beträgt. Absorptionsprobleme treten nur für das Beta-Spektrum von Zinn 123 auf. Diese konnten aber durch Abtrennen des Silberanteils der Legierungsspäne mit Ausfällung und Filtration eliminiert werden.

Der Zinn 113-Anteil wurde, wie beschrieben, im Bohrloch gemessen. Danach wurde der Silberanteil, der ja stets über 90 % der Masse der Späne ausmacht, chemisch abgetrennt und das auf etwa 2 cm Durchmesser verteilte Zinn, das auch die Tracer enthielt, auf den Beta-Anteil untersucht. Dieser wurde mit einem Silizium-Oberflächensperrschicht-Detektor der Firma ORTEC gemessen, dessen Zählfläche 400 mm^2 betrug, wobei die Sperrschicht 1000μm dick war.
Die Gamma-Ansprechwahrscheinlichkeit des Silizium-Detektors lag unter 1 %. Deshalb konnte der Zinn 113-Anteil leicht durch Zweitmessung bestimmt werden, wobei die ß-Teilchen abgeschirmt wurden.
Das Kardinalproblem besteht in der Beschaffung eines hinreichend radiochemisch reinen Zinn 123-Tracers. Vom Verfasser wurde auf etwa 92 % angereichertes Zinn 122 der Firma Rohstoff-Einfuhr Düsseldorf benutzt. Nachstehend die Zusammensetzung:

Isotope Изотоп	112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
Percentage Содержание (%%)	0,02	0,01	0,02	0,60	0,37	1,20	0,71	3,55	92,1	1,4

3. Chemical admixtures:
Химические примеси

Elements Элементы	Fe	Al	Si	Cr	Ni	Cu	Pb	Sb	Bi	In	Ga	Zn		
Percentage Содержание (%%)	0,003	0,006	0,005	0,002	0,007	0,008	0,007	0,023	0,005	0,01	0,005	0,006		

4. Remark: 0,005 Ga
Примечание:

Dieses wurde im Reaktor in Jülich 3 Wochen lang bestrahlt, chemisch gelöst und mit dem vorhandenen Zinn 113 aufgalvanisiert.
Die Ergebnisse des einen der beiden durchgeführten Versuche zeigen die nachstehenden Abbildungen. Während Abb. 46 die übliche halblogarithmische Auftragung der Intensität der Schnitte gegen das

Quadrat der Eindringtiefe für beide Isotope zeigt, gibt Abb. 47 eine Auftragung, aus der direkt der Isotopie-Effekt E bestimmt werden kann.
Die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes lautet für jedes Isotop i

$$c_i(x,t) = \frac{c_{io}}{\sqrt{\pi \cdot D_i t}} \exp\left(- x^2/4D_i \cdot t\right) \qquad (49)$$

c_{io} Anfangsaktivität

Dividiert man die beiden Gleichungen durcheinander und logarithmiert man anschließend den Quotienten, ergibt sich

$$\ln\left(c_A/c_B\right) = \text{const} + \ln c_A \cdot \left(\frac{D_A}{D_B} - 1\right) \qquad (50)$$

Die Steigung

$$\frac{D_A}{D_B} - 1$$

ergibt unmittelbar den Isotopie-Effekt E.

Es ist aus Abbildung 47 deutlich zu entnehmen, daß die Streuung der Meßpunkte sehr groß ist. Der Steigungswert der Ausgleichsgeraden ist deshalb auch mit einem Fehler von über 100 % behaftet.
Der Grund für die starke Streuung der Punkte waren die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Einzel-Zählraten.

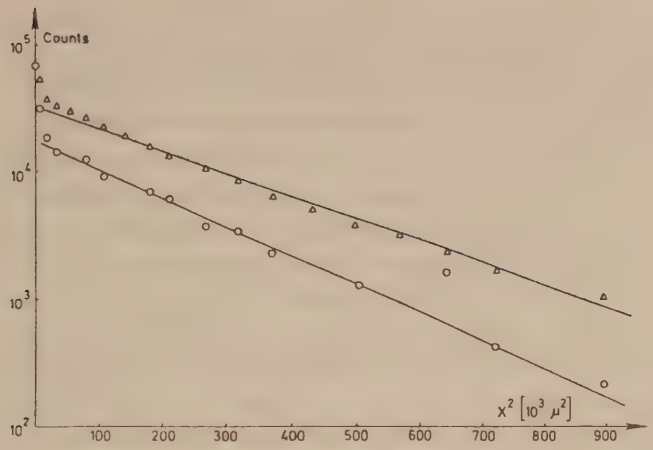


Abb. 46 Diffusionsprofile von Zinn 113/Zinn 123
Legierung: 7,7 At% AgSn

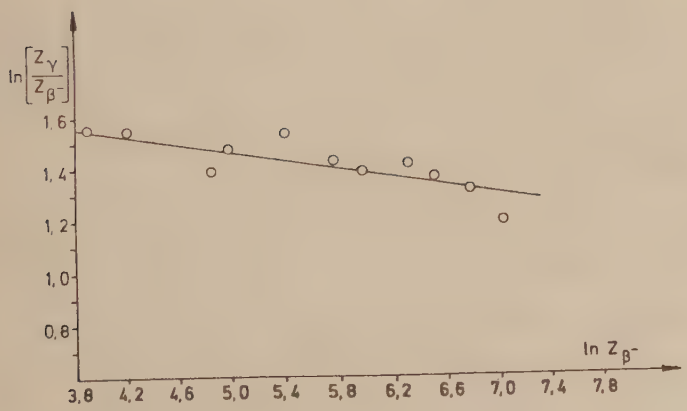


Abb. 47 ln c_{123}/c_{113} gegen ln c_{123}

Die durchgeführten Messungen scheiterten an Verunreinigungen von Antimon-125, das aus Spuren von Zinn 124 entstanden war und dessen eine Gamma-Linie von der des Zinn 113 im Bohrloch nicht hinreichend trennbar ist. Versuche, das Antimon 125 chemisch abzutrennen, gelangen, konnten aber nicht mehr weitergeführt werden. Abschließend kann man wohl sagen, daß Isotopie-Effekt-Messungen mit dem Isotopenpaar Zinn 113/Zinn 123 in der geschilderten Weise gut durchführbar sind und daher hoffentlich bald die bereits vorhandenen Isotopie-Effekt-Messungen im Silber-Zink von Peterson (68) und in Kupfer-Germanium von Schlett (14) durch diejenigen im Silber-Zinn ergänzt werden.

Literaturliste

1) A. Seeger, The Mechanism of Diffusion in Metals und Alloys, Less-Common Metals 28 (1972)

2) H. Mehrer, Habilitationsschrift, Stuttgart 1973

3) A. D. Le Claire, Phil. Mag. 7 (1962) 141

4) D. Lazarus, Phys. Rev. 93 (1954) 973

5) J. R. Manning, Acta Met. 15 (1967) 817

6) J. R. Manning, Phys. Rev. B4 (1971) 1111

7) J. R. Manning, Zeitschrift für Naturforschung 26a (1971) 69

8) Y. Adda u. J. Philibert, La Diffusion dans les Solides, Paris 1966

9) A. Seeger u. H. Mehrer in Vacancies and Interstitials in Metals, North Holland Publ. Comp. 1970

10) H. Mehrer u. A. Seeger, Phys. Stat. Sol. 35 (1969) 313

11) J. Giesen, Diplomarbeit, Münster 1971

12) J. Giesen, Dissertation, Göttingen 1975

13) V. Schlett, Diplomarbeit, Göttingen 1972

14) V. Schlett, Dissertation, Göttingen 1976

15) L. Sander, Diplomarbeit, Göttingen 1976

16) Th. Hehenkamp, Thin Solid Films 25 (1975) 281

17) U. Härter, Diplomarbeit, Göttingen 1974

18) W. Rembges, Dissertation, Göttingen 1976

19) Hansen, Properties of Metals and Alloys

20) A. Fick, Ann. Phys. Lpz. 53 (1894) 959

21) P. Shewmon, Diffusion in Solids, McGrawHill 1963

22) J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London 1956

23) A. Einstein, Ann. Phys. 17 (1905) 549

24) R. Kikuchi, H. Sato, Journal of Chemical Physics 53 (1970) 2202

25) J. Bardeen u. C. Herring in Imperfections in nearly perfect Crystals, Wiley 1952, 261

26) A. D. Le Claire, Correlation Effects in Diffusion in Solids, in Physical Chemistry, an advanced treatise, Bd. 10, Kap. 5, Academic Press, New York 1970

27) K. Compaan und Y. Haven, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 768 und 54 (1958) 1498

28) A. B. Lidiard, Phil. Mag. 1 (1956) 518

29) A. H. Schoen, Phys. Rev. Letters 1 (1958) 138

30) A. D. Le Claire, Phil. Mag. 14 (1966) 1271

31) G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. 3 (1957) 121

32) J. G. Mullen, Phys.Rev. 121 (1961) 1649

33) R. E. Howard u. A. B. Lidiard, Reports on Progr. in Phys. 7 (1964) 161

34) Th. Heumann, private Mitteilung Th. Hehenkamp 1973

35) C. B. Alcock, K. T. Jacob u. T. Palamutku, Acta Met. 21 (1973) 1003

36) D. Lazarus, Impurities and Imperfections 1955

37) J. R. Manning, Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals, van Nostrand Princeton 1968

38) C. Panseri u. T. Federighi, Acta Met. 11 (1963) 575

39) A. S. Nowick, Progr. in Metal Phys. 4 (1953) 1

40) P. A. Flinn in Experimental Methods of Materials Research, Interscience Publishers, New York 1967, 163-192

41) F. Y. Frachin u. T. J. Rowland, Appl. Phys. Letters 11 (1967) 207

42) H. Bückle u. L. Moenke-Blankenburg in Laser-Mikroanalyse, Leipzig 1966, Verlag Geest u. Portig

43) W. W. Mullings u. P. Shewmon, Acta, Met. 7 (1959) 1963

44) J. M. Blakely, Surface Diffusion in Progr. Mater. Sci. 10 (1963) 395

45) Th. Hehenkamp, Meßmethoden des Materietransports, Z. F. Metallkunde 58 (1967) 8, S. 545 ff

46) R. E. Pawel u. T. S. Lundy, Acta Met. 13 (1965) 345

47) Th. Hehenkamp, Vortrag Kolloq. metallkundliche Analyse, Wien 1969

48) Th. Hehenkamp u. J. Böcker, Mikrochimica Acta, Wien 1974, Suppl. 5, Seite 29-45

49) J. Nölting, Z. phys. Chemie N. F. 32 (1962) 154

50) A. A. Shukowitzkii u. S. N. Kriukov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 90 (1953) 379

51) V. Sima u. L. Jankovska, Kristall und Technik 2 (1967) 371

52) W. Jost; Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York, Academic Press (1960) 2. Aufl.

53) Diffusion in Metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1970

54) C. M. Lederer, J. M. Hollander, J. Perlman: Table of Isotopes, John Wiley, New York 1968

55) C. T. Tomizuka u. L. Slifkin, Phys. Rev.Vol. 96, Nr. 3 (1954) 610

56) H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, aus Reine und Angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen Bd. 12, Springer 1974

57) W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London 1958

58) V. N. Kaigorodov, Fiz. Met. Metallov. 28 1 (1969) 120

59) A. H. Schoen, Dissertation, Illinois 1958

60) van Liempt, Z. Physik 96 (1935) 534

61) W. M. Lomer, Vacancies and other Point Defects in Metals and Alloys, Inst. Metals (1958) 79

62) C. P. Flynn, Point Defects and Diffusion, Oxford 1972

63) E. Sonder, Phys. Rev. 100 (1955) 1662

64) R. Jank, Dissertation, Jülich 1975

65) N. L. Peterson u. S. J. Rothman, Phys. Rev. 163 Nr. 3 (1967) 645

66) B. Predel u. U. Schallner, Z. Naturforschung 27a (1972) 1098

67) G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol. Vol 3 (1957) 121

68) S. J. Rothman u. N. L. Peterson, Phys. Rev. 154 (1966) 552

69) F. Grass u. M. Oberdorfer, Z. Metallkunde 61, 6 (1970) 455

70) S. J. Rothman, N. L. Peterson u. J. T. Robinson, Phys. Stat. Sol. 39 (1970) 635

71) P. Reimers u. D. Bartdorf, Phys. Stat. Sol. 50 (1972) 305

72) J. L. Bocquet, C. E. N. Saclay Rep. C.E.A.-R.-4292 (1972)

73) W. Seith, Diffusion in Metallen, 2. Aufl. Berlin 1955, Springer

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Metallphysik der Universität Göttingen durchgeführt.
Ihre Realisierung wäre nicht möglich gewesen ohne den Beistand und die Hilfe vieler.
Namentlich danken möchte ich

- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln und meiner Personalstelle
- Herrn Chakraborty für die Anfertigung von Zeichnungen und Mikrosonden-Messungen
- Herrn Elektromeister Bollensen, der mir beim Bau des Temperaturreglers viel geholfen hat.
- Herrn Kuduz für die Herstellung der Einkristalle.

Herrn Prof. Dr. P. Haasen möchte ich danken für die angebotenen wissenschaftlichen und technischen Hilfsmittel.

Herrn Wahle danke ich für die fast einjährige Arbeit an der entwickelten Präzisionsdrehbank, ohne deren gute Leistung die Versuche undurchführbar gewesen wären.

Mein Hauptdank gilt meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Hehenkamp, sowohl für seine stete Anteilnahme und praktische Hilfe bei der - vornehmlich experimentellen - Arbeit als auch für die Ratschläge und Diskussionen bei der Erörterung der Ergebnisse.

Lebenslauf

Am 11. August 1945 wurde ich in Quakenbrück, Kreis Osnabrück, geboren. Mein Vater war der Bankangestellte Fritz Nortrup, meine Mutter ist Herta Nortrup, geborene Voss.
Ich bin verheiratet mit Sabine Nortrup, geborene Wendland.
Meine Schulausbildung begann mit dem Besuch der Gemeinschaftsschule Quakenbrück von 1951 bis 1955, danach kam ich zum Artland-Gymnasium in Quakenbrück, wo ich 1964 die Reifeprüfung im neusprachlichen Zweig ablegte.

In der 2. Hälfte des Jahres 1964 absolvierte ich ein 6-monatiges Werkspraktikum beim Osnabrücker Kupfer- und Drahtwerk und begann im Wintersemester 1964/65 das Studium der Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Hannover. Dessen Inhalte führten mich dazu, vom Sommersemester 1965 an Physik zu studieren. Mein Physikstudium beschloß ich im März 1971 mit der Diplom-Prüfung. Das Thema der Diplom-Arbeit, die unter der Anleitung von Prof. Hinzpeter angefertigt wurde, lautete: "Bestimmung der effektiven Ionisierungsenergien von Gasen".
Vom Mai 1971 bis November 1975 war ich als Doktorand bei Prof. Dr. Th. Hehenkamp in der Abteilung für Metallkunde des Instituts für Metallphysik der Universität Göttingen tätig. Ich untersuchte dort mit radioaktiven Isotopen die Fremddiffusion von Zinn in Silber-Zinn-Legierungen.
Seit dem 1. Dezember 1975 bin ich Studienreferendar mit den Fächern Mathematik, Physik und Chemie am Staatlichen Studienseminar Hildesheim.

Offsetdruck Böttger
Dissertationen & Reprints
Friedrich-Ebert-Straße 29
3000 Hannover 91
Tel. (0511) 41 20 20